

Abbaukinetiken und – mechanismen von Lignin und Vanillin unter hydrothermalen Bedingungen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom Ingenieur (Dipl.-Ing.) Jan Henning Curtze

aus Hanau

Referent:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Korreferent:

PD Dr. S. Immel

Tag der Einreichung

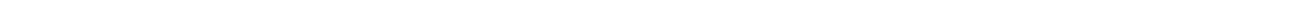
11. Mai 2017

Tag der mündlichen Prüfung

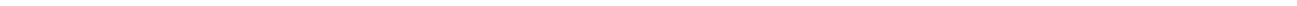
10. Juli 2017

Darmstadt 2017

D 17



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. Januar 2013 bis zum 29. Februar 2016 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.



Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt.

Veröffentlichungen:

J. H. Curtze, F. Bär, J. Steffan, T. Dörr, H. Vogel, „*Hydrothermal carbonization of lignin with vanillin as a model component. – A diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy- an kinetic study –*“, Chemical Engineering & Technology (accepted)

F. Bär, T. Schedlbauer, J. H. Curtze, T. Dörr, A. Drochner, H. Vogel, H., „*Hydrothermale Carbonisierung von Furfural*“, DBFZ – 2. HTP-Fachforum, 20-29, 2016.

T. Dörr, J. H. Curtze, F. Bär, A. Drochner, H. Vogel, „*Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäure-Lignin Mischungen als Modellkomponente realer Biomasse*“, Chemie Ingenieur Technik, 86, 2014.

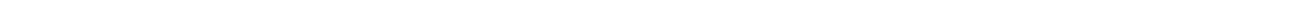
Konferenzbeiträge

F. Bär, T. Schedlbauer, J. H. Curtze, T. Dörr, A. Drochner, H. Vogel, „*Hydrothermale Carbonisierung von Buchenholz*“, Vortrag, ProcessNet-Jahrestagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, 29.09.2016, Aachen.

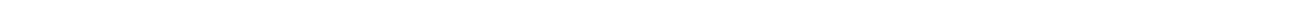
F. Bär, T. Schedlbauer, J. H. Curtze, T. Dörr, A. Drochner, H. Vogel, Vortrag, „*Hydrothermale Carbonisierung von Furfural*“, Fachforum: Hydrothermale Prozesse, 18.09.2016, Leipzig.

T. Dörr, J. H. Curtze, F. Bär, A. Drochner, H. Vogel, Vortrag, „*Hydrithermale Carbonisierung von Aminosäure-Lignin Mischungen als Modellkomponente realer Biomassen*“, ProcessNet-Jahrestagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, 30.09.2014, Aachen.

J. H. Curtze, F. Bär, T. Dörr, C. A. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, Vortrag, „*Hydrothermale Carbonisierung von Vanillin als Modellkomponente von Lignin im Hochdruck-Batch-Reaktor*“, ProcessNet-Jahrestreffen Reaktionstechnik, 29.04.2014, Würzburg.



Für meine Frau Melissa



Mein besonderer Dank gilt:

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zur Realisierung dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die Möglichkeit, meine Dissertation in seiner Forschungsgruppe anfertigen zu dürfen. Des Weiteren möchte ich mich für seine ausgezeichnete fachliche Betreuung, sein stetes Interesse an meiner Arbeit sowie für alles, was ich bei ihm lernen durfte, bedanken.

Herrn Dr. S. Immel für die Übernahme des Korreferates sowie für seine Diskussionsbereitschaft.

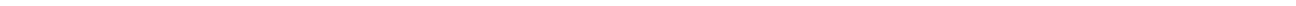
Herrn Prof. Dr.-Ing. A Drochner für seine fortwährende Hilfsbereitschaft, die vielen fachlichen Anregungen und die wertvollen Ratschläge.

Allen *Mitarbeitern des Arbeitskreises Vogel* für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich *bei Christian Pfeifer, Timo Dörr, Elisabeth Hocke, Nadine Menning, Fabian Bär, Maurice Heid, Stefan Knoche* und *Kevin Vogel* für viele tolle Erinnerungen und die kritische Durchsicht meiner Arbeit bedanken.

Allen *Studierenden*, die im Rahmen ihrer Vertiefungs- und Abschlussarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Eltern *Frau* und *Klaus Curtze*, die mich immer moralisch unterstützt und mir den Rücken gestärkt haben. Zudem danke ich meiner ganzen Familie für ihre Unterstützung, auf die ich mich immer verlassen konnte.

Und nicht zuletzt meiner Frau *Melissa Curtze*, der ich aus ganzem Herzen einfach für alles danke.



Abkürzungsverzeichnis

AC	Aceton
AS	Ameisensäure
BS	Bernsteinsäure
BtL	Biomass-to-Liquid
DDE	Dynamic data exchange
DRIFTS	Diffus-reflektierte-infrarot-fourier-transformations-Spektroskopie
DTA	Differenzthermoanalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ES	Essigsäure
F	Furfural
FT-IR-Spektroskopie	Fourier-Transformations-Spektroskopie
GA	Glyoxalsäure
GC	Glycolsäure, Gas chromatography
HMF	Hydroxymethylfurfural
HPLC	High performance liquid chromatography
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
HTG	Hydrothermale Vergasung
HTL	Hydrothermale Verflüssigung
HTW	High temperature water
IP	Isopropanol
LS	Milchsäure
ME	Methanol
MFC	Mass-flow-controller
MS	Maleinsäure, Mass spectroscopy
PA	Paraldehyd
PS	Propionsäure
R	Reflektivität
TCD	Thermal conductivity detector

TG	Thermogravimetrie
TPD	Temperaturptogramierte Desorption
XPS	Röntgen Photoelektronenspektroskopie
c	Konzentration / mol L^{-1}
H	Heizwert / MJ kg^{-1}
M/z	Masse/Ladung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl / cm^{-1}
$\Delta_{\text{V}}H_{\text{H}_2\text{O}}$ 1	Verdampfungsenthalpie von Wasser 2442 kJ kg^{-1}

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	13
1. Einleitung	1
2. Motivation und Aufgabenstellung	3
3. Stand der Wissenschaft	5
3.1. Zusammensetzung von Biomassen	5
3.2. Konversion von Biomasse	6
3.2.1. Pyrolyse	6
3.2.2. Fermentation	7
3.2.3. Hydrothermale Verfahren	8
3.2.4. Vergleich der Verfahren	9
3.2.5. Synergie von Biogasanlage und HTC-anlage	10
3.3. Hydrothermale Carbonisierung	11
3.3.1. HTC von Proteinen	13
3.3.2. HTC von Kohlenhydraten	15
3.3.3. HTC von Lignin	18
3.3.4. HTC von Fetten und Ölen	24
3.4. Die Rolle des Wassers während der HTC	25
3.5. Versuchsparameter	26
3.5.1. Reaktionsmechanismen	26
3.5.2. Reaktionswärme	27
3.5.3. Einfluss des Biomasse-Wasser-Verhältnisses	28
3.5.4. Einfluss der Temperatur	28
3.5.5. Einfluss der Zeit	29
3.5.6. Einfluss von Katalysatoren	29
3.5.7. Einfluss von Phenol	30
3.6. Identifikation von Oberflächenfunktionalitäten	30
4. Experimentelles	38
4.1. Reaktorsystem	38
4.2. Diffuse Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie	41
4.3. Temperaturprogrammierte Desorption	46
4.4. Elementaranalyse	47
4.5. Infrarotspektroskopie	47
4.6. Chromatographie-Systeme	48
4.6.1. HPLC-Systeme	48

4.6.2.	GC-MS-System	49
5.....	Ergebnisse der hydrothermalen Umsetzung von Vanillin	50
5.1.	Festphase	50
5.1.1.	TPD-Experimente	50
5.1.2.	DRIFTS-Experimente nach Temperaturbehandlung	54
5.1.3.	DRIFTS-Bandenzuordnung	55
5.1.4.	Kinetik der Feststoffänderung während der HTC	60
5.1.5.	Temperaturabhängigkeit der Feststoffänderung während der HTC von Vanillin	64
5.1.6.	Zusammenfassung	67
5.2.	Flüssigphase	68
5.2.1.	Zusammensetzung der Flüssigphase	68
5.2.2.	Carbonisierung der monomeren Abbauprodukte	72
5.2.3.	Mechanistischer Zusammenhang der Abbauprodukte bei der HTC von Vanillin	89
5.2.4.	Bildung der Kohle	91
5.2.5.	Mechanismus der Kohlebildung bei der HTC von Vanillin	93
5.2.6.	Kinetik des hydrothermalen Abbaus von Vanillin	96
5.2.7.	Zusammenfassung	99
5.3.	Gasphase	100
5.4.	Zusammenfassung	102
6.....	Ergebnisse der hydrothermalen Umsetzung von Lignin	104
6.1.	Festphase	104
6.1.1.	TPD-Experimente	104
6.1.2.	DRIFTS-Experimente nach Temperaturbehandlung	106
6.1.3.	DRIFTS-Bandenzuordnung	107
6.1.4.	Kinetik der Feststoffänderung während der HTC	112
6.1.5.	Temperaturabhängigkeit der Feststoffänderung während der HTC von Lignin	115
6.1.6.	Zusammenfassung	117
6.2.	Flüssigphase	117
6.3.	Gasphase	121
7.....	Formalkinetik der HTC von Vanillin und Lignin	123
8.....	Zusammenfassung	131
9.....	Ausblick	136
10.	..Literaturverzeichnis	138
11.	..Anhang	144
11.1.	HPLC-Kalibrierung zur Untersuchung der Flüssigphase der HTC von Vanillin	144
11.2.	GC-MS-Spektren der Flüssigphase der HTC der Phenol/Vanillin-Mischung	144
11.3.	HPLC-Kalibrierung zur Untersuchung der Flüssigphase der HTC von Lignin	149
11.4.	Gemessene Brennwerte von Vanillinkohle und Ligninkohle	149



1. Einleitung

Heutzutage ist die Entwicklung moderner Produkte und Technologien ohne umfassende Marktanalysen unmöglich. Große Unternehmen richten ihre Projektstrategie entsprechend den *forecasts* von Unternehmensberatungen oder interner Expertengruppen aus. Die Firma BASF SE veröffentlichte im Jahr 2007 eine Studie, in der die Megatrends der Zukunft definiert wurden [Mar 2007]. Ein Kernelement dieser prognostizierten Megatrends stellt „Energy and Resources“ dar. Hierbei werden Themen wie die Reduzierung der jährlich steigenden CO₂-Emission, die Verknappung der fossilen Energieträger, die Entwicklung neuer Technologien und Produkte unter dem Aspekt der „Green Chemistry“ und die Verwertung von Biomasseabfällen für eine alternative Kohleproduktion behandelt. Dieser Megatrend resultiert aus der stetigen Verknappung fossiler Brennstoffe und der mit wachsender CO₂-Emission verbundenen Umweltproblematik.

Prognosen aus dem Jahr 2007 zur Folge stehen die Energieträger Braunkohle und Steinkohle nur noch maximal 227 Jahre bzw. 159 Jahre zur Verfügung. Die Erdgas- bzw. Erdölvorkommen werden in 63 bzw. 42 Jahren verbraucht sein [Arn 2007]. Neben der Verknappung fossiler Brennstoffe gilt es weiterhin die jährlich steigende CO₂-Emission zu reduzieren. Studien zur Folge betrug die jährliche CO₂-Emission im Jahr 2001 noch nahezu 25 000 Mio. t. Bereits sechs Jahre später stieg diese um ca. 5 000 Mio. t jährlich auf fast 30 000 Mio. t an. Dies geschah trotz großer Bemühungen regenerative Energien zu erschließen sowie den Verbrauch und die damit verbundene CO₂-Emission zu reduzieren [Gla 2011]. Es wird deutlich, dass sich die Gesellschaft zwangsläufig im Zeitalter der Energiewende befindet.

Um den Energiebedarf der Menschheit in Zukunft ausreichend decken zu können, müssen neue Technologien entwickelt werden, die klimaschonend und umweltfreundlich sind. Dabei gilt es weiterhin der Tank/Teller-Diskussion aus dem Weg zu gehen. Die energetische Nutzung von Abfallbiomassen als natürliches Abfallprodukt spielt daher eine bedeutende Rolle. Diesbezüglich wurden bereits einige Verfahren entwickelt, welche allerdings nur eine geringe Kohlenstoffeffizienz aufweisen. Diese liegt bei der alkoholischen Gärung zur Herstellung von Bioethanol als Treibstoff bei etwa 67 %. Die anaerobe Umsetzung von Biomasse zu Biogas weist eine Kohlenstoffeffizienz von 50 % auf. Schlusslichter bilden die Holzkohle- bzw. Humusherstellung mit Werten von ca. 30 % bzw. 5-10 % [Bra 2009]. Eine weitere Möglichkeit zur Nutzung von Biomassen sind pyrolytische Verfahren. Diese können allerdings aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser ausschließlich auf

trockene Biomassen angewendet werden, was eine immense Einschränkung des Feedstocks bedeutet [Kal 2009].

Eine Alternative, bei der eine Kohlenstoffeffizienz von bis zu 80 % erreicht wird und bei der feuchte Biomassen als Feedstock dienen können, sind hydrothermale Verfahren wie die *Hydrothermale Carbonisierung* (kurz: HTC) [Dur 2010]. Bei der HTC wird Biomasse in Wasser bei 180-250 °C entwässert, weshalb auch von „chemischer Trocknung“ gesprochen wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens können Biomassen jeglicher Art genutzt und in den Energieträger Biokohle umgewandelt werden, ohne in Konkurrenz zu Lebensmitteln zu treten. Als Feedstock fungieren feuchte Abfallbiomassen wie Grünschnitt, Klärschlamm, Bioabfall und andere Pflanzen, die nicht als Nahrungsmittel- oder Energiepflanzen dienen. In Deutschland sind bereits diverse Anlagen in Planung bzw. in Betrieb genommen worden, was in Tabelle 1.1. dargestellt ist.

Tabelle 1.1.: HTC-Anlagen in Deutschland

Firma	Standort	Projekt	Bemerkung
AGROKraft GmbH	Bad Königshofen	HTC-Pilotanlage	
G+R Technology Group	Regenstauff	Industrielle Anlage	Planung von weiteren Anlagen in GB
Hydrocarb GmbH	Kirtorf-Ansheim	Großtechnische Demonstrationsanlage	3,2 m ³ Reaktor, 1,5 t d ⁻¹ quasikonti. Betrieb
KWT Rosenkranz GmbH	Heilenberg-	Kombination HTC mit	Gekoppelte HTC-
Loritus GmbH	Hattenweiler	Dampfturbinenkraftwerk	Nutzung
	München	400 L Pilotanlage	Planung
SunCoal Industries GmbH	Ludwigsfelde	Pilotanlage	8000 L Reaktor
TerraNova	Kaiserslautern	Demonstrationsanlage	Industrielle Anlage in Planung
AVA-CO2 Schweiz AG	Karlsruhe	Industrielle Anlage	1200 t a ⁻¹
CS De GmbH	Kleinmanchow	Kontinuierliche Versuchsanlage	8400 t a ⁻¹
			10000 t a ⁻¹

Der „Umweg“ Biomasse zunächst mittels HTC in Biokohle umzuwandeln, bietet die Möglichkeit die von Pflanzen in der Biomasse gebündelte Sonnenenergie zu nutzen und so atmosphärisches CO₂ zu binden. Die Biokohle kann gut gelagert und transportiert werden und somit auf CO₂-neutralem Weg problemlos z.B. in den bereits bestehenden Kohlekraftwerken verbrannt werden. Für eine stoffliche Nutzung bietet sich eine Umwandlung in CO an, woraufhin anschließend durch Fischer-Tropsch-Verfahren Kohlenwasserstoffe produziert werden können. Des Weiteren ist eine Umsetzung zu Acetylen als Basischemikalie der Reppe-Chemie oder die Hydrierung der Kohle nach dem Bergius-Pier-Verfahren denkbar.

2. Motivation und Aufgabenstellung

In Zukunft wird die Verwendung nachwachsender Rohstoffe eine bedeutende Rolle in der Energiewirtschaft spielen. Eine vielversprechende Methode zur energetischen und stofflichen Nutzung von feuchten Abfallbiomassen ist die HTC. Abbaumechanismen und Kinetiken der einzelnen Biomassekomponenten und dessen Mischungen sind bis heute nicht ausreichend bekannt, um einen HTC-Reaktor rational projektieren zu können. Alle bereits in Betrieb genommenen Anlagen basieren auf empirischen Parametern, mittels derer die jeweiligen Reaktoren ausgelegt wurden. Verfahren wie Pyrolyse oder Fermentation sind im Gegensatz dazu etablierte Verfahren und Stand der Technik. Aus diesem Grund gilt es im Rahmen dieser Arbeit **Mechanismen und Kinetiken der HTC von Biomassen und dessen Modellkomponenten zu verstehen.**

Aufgrund der indifferenten Zusammensetzung von Biomasse wird ein Separationsansatz gewählt. Dabei wird Biomasse in ihre Hauptbestandteile - Fette/Öle, Proteine, Kohlenhydrate und Lignin- separiert (vgl. Abbildung 2.1).

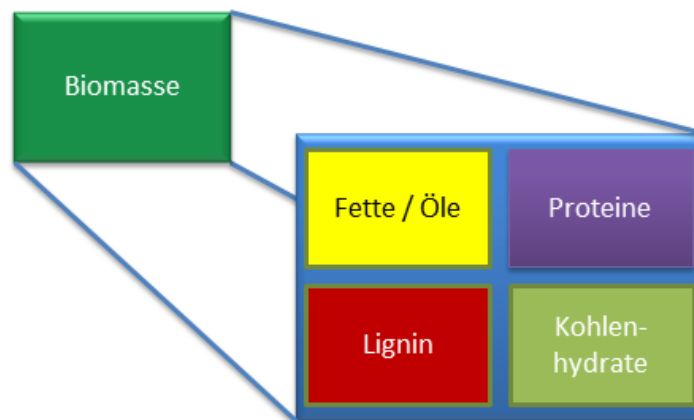


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Hauptbestandteile realer Biomasse.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der **Modellkomponente Lignin**. Da Lignin ein chaotisches Makromolekül ist, dessen Zusammensetzung saisonal abhängig ist, soll in dieser Arbeit weiterhin die **HTC des Monolignols Vanillin** untersucht werden, um so Rückschlüsse auf die HTC von Lignin ziehen zu können.

Dabei gilt es eine Formalkinetik zur **Bestimmung optimaler Betriebspunkte** in Abhängigkeit der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und des Brennwertes der jeweiligen Kohle

vorzuschlagen. Diese Formalkinetik soll am Monolignol –Vanillin- entwickelt und validiert werden und anschließend auf die Biomassemodellkomponente Lignin übertragen werden.

Des Weiteren soll in dieser Arbeit die **Kinetik der Feststoffänderung während der HTC** von Vanillin und Lignin ermittelt werden. Dazu muss im ersten Schritt eine aussagekräftige Analytik entwickelt werden, mit der es möglich ist, Oberflächenfunktionalitäten zu identifizieren. Mittels DRIFT-Spektroskopie können anschließend Kinetiken der Feststoffänderung während der HTC von Lignin und dessen Monolignol Vanillin in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden.

Weiterhin gilt es im Rahmen dieser Arbeit einen **Mechanismus der HTC von Vanillin** als Modellkomponente von Lignin vorzuschlagen. Dazu soll die HTC der in der Flüssigphase entstehenden Komponenten im Einzelnen untersucht werden, woraufhin alle identifizierten Komponenten in einen mechanistischen Zusammenhang gebracht werden sollen.

Das Zusammenspiel zwischen hydrothermalembau einer Biomasse und der gleichzeitig stattfindenden Bildung des dreidimensionalen Kohlegerüsts ist bis heute unbekannt. Mittels Zugabe von Phenol als Abfangreagenz soll gezeigt werden, wie sich aus Vanillin unter hydrothermalen Bedingungen ein 3D-Kohlegerüst entsteht. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können auf die HTC von Lignin übertragen werden und tragen somit zum Verständnis des Mechanismus bei.

Anhand dieser Erkenntnisse kann ein Beitrag zum weiteren Verständnis der HTC verschiedener Biomassen und dessen Modellkomponenten geleistet werden. Zum einen werden optimale Betriebspunkte eines HTC-Reaktors aufgezeigt und zum anderen wird der Stand des Wissens bezüglich Abbaumechanismen- und kinetiken von Lignin und Vanillin erweitert.

3. Stand der Wissenschaft

In diesem Abschnitt wird auf die Grundlagen der HTC eingegangen. Neben Zusammensetzung und Eigenschaften von Biomasse werden alternative Verfahren zur Biomassekonversion vorgestellt. Diese werden anschließend mit der HTC verglichen und Vor- und Nachteile dieser Verfahren erläutert.

Des Weiteren wird auf die HTC verschiedener Modellkomponenten von Biomasse eingegangen und diesbezüglich der jeweilige Stand der Wissenschaft vorgestellt. Weiterhin werden verschiedene Faktoren und Parameter beschrieben, durch welche die HTC beeinflusst werden kann. Diesbezüglich stehen Zeit, Temperatur und die Anwesenheit von Katalysatoren im Vordergrund. Abschließend werden bereits bekannte Kinetiken, Reaktionsmechanismen und thermodynamische Erkenntnisse der HTC gezeigt.

3.1. Zusammensetzung von Biomassen

Biomasse im Sinne der Biomasseverordnung sind Energieträger aus Phyto- und Zoomasse. Hierzu gehören auch aus Phyto- und Zoomasse resultierende Folge- und Nebenprodukte, Rückstände und Abfälle, deren Energiegehalt aus Phyto- und Zoomasse stammt [Bmj 2001].

Der größte Anteil besteht dabei aus pflanzlichen Bestandteilen, wobei die Zusammensetzung von Biomasse je nach Art und Herkunft sehr indifferent ist. Für eine Charakterisierung ist es daher ratsam, Biomasse in ihre wichtigsten Substanzklassen zu unterteilen (vgl. Abbildung 2.1). Dadurch können Informationen über Abbaukinetik und Abbaumechanismus erhalten werden, wodurch Rückschlüsse auf reale Biomassen gezogen werden können. Die wichtigsten Substanzklassen sind:

- **Proteine:** Mono- und Polymere der 23 biogenen Aminosäuren.
- **Fette und Öle:** Acylglyceride verschiedener Fettsäuren.
- **Kohlenhydrate:** Einfachzucker (z.B. Glucose, Fructose), Zweifachzucker (z.B. Saccharose) und Polysaccharide (z.B. Stärke und Cellulose).
- **Lignin:** Festigungsbaustein aus phenolischen Biopolymeren.

Generell nehmen Lignin (1-30 % g g⁻¹), Hemicellulose (7-35 % g g⁻¹) und Cellulose (35-50 % g g⁻¹) für die gängigen Hölzer, Gräser und Nutzpflanzen den größten Feststoffanteil der Trockenmasse ein [Hir 1999].

3.2. Konversion von Biomasse

Bezüglich einer energetischen Nutzung von Biomasse stehen heutzutage einige Verfahren zur Verfügung. Biomasse kann kompostiert und in den Mutterboden eingebracht werden und Kohlenhydrate können fermentativ zu Bioethanol oder Biogas umgesetzt werden. Außerdem existieren pyrolytische oder hydrothermale Verfahren zur Konversion von Biomassen. Die Möglichkeiten der energetischen Nutzung von Biomassen sind in Abbildung 3.1 in Zusammenhang gebracht.

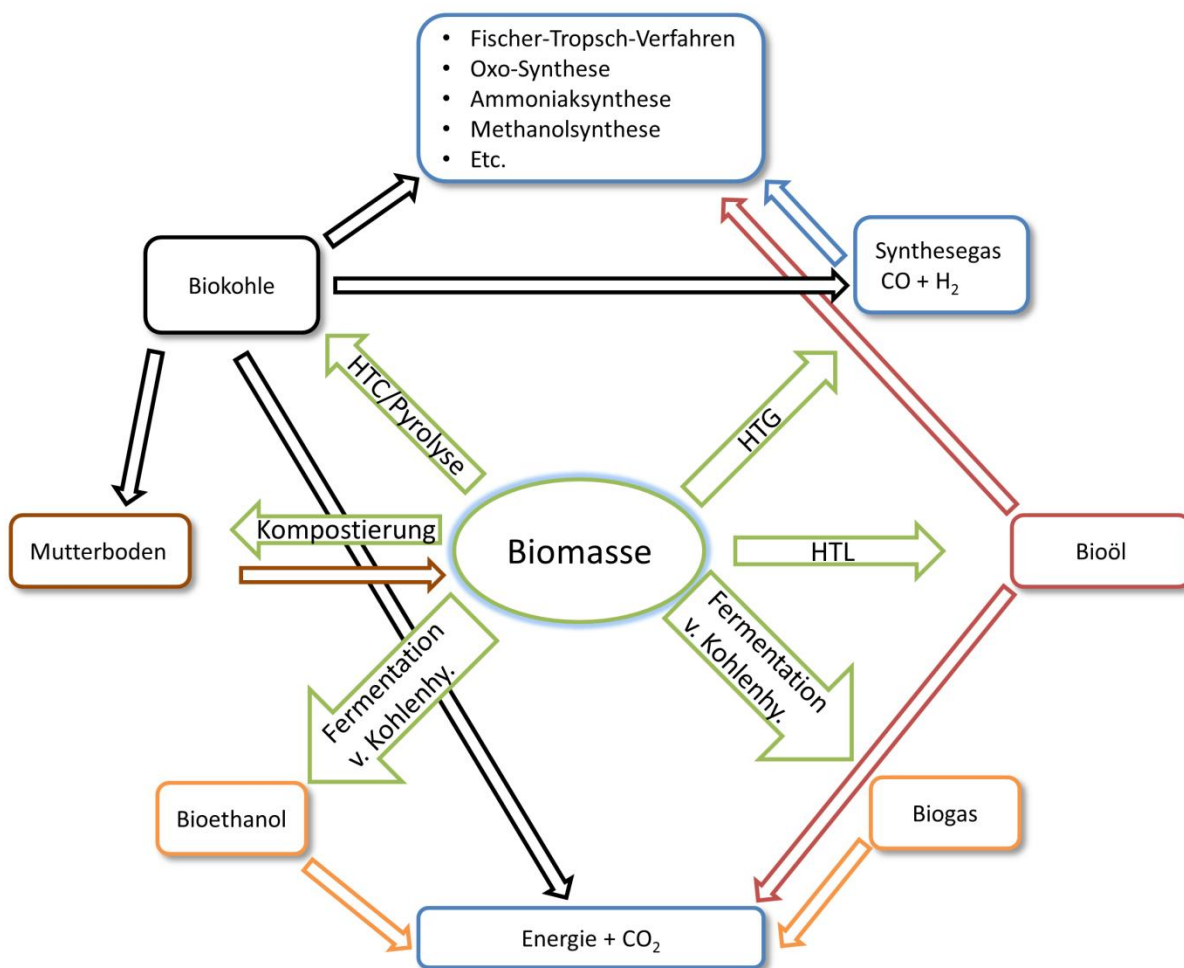


Abbildung 3.1.: Möglichkeiten zur Nutzung von Biomasse.

Im Folgenden werden diese Verfahren kurz vorgestellt und miteinander verglichen.

3.2.1. Pyrolyse

Dass bereits in der Steinzeit Birkenrinde unter Luftabschluss zu Birkenpech umgesetzt wurde zeigt, dass die Pyrolyse von Biomasse ein sehr altes Verfahren ist [Fun 1969]. Die Pyrolyse hat sich seither auf vielfältige Weise weiterentwickelt. Heutzutage wird Biomasse in Erdöfen, in

gemauerten Meilern oder in metallernen Reaktoren pyrolytisch umgesetzt. Grundsätzlich existieren zwei Grundvarianten der Pyrolyse, -die direkte -und die indirekte Pyrolyse. Bei der direkten Pyrolyse, auch Einkammermethode genannt, wird das Pyrolysegut direkt mit Verbrennungsgasen erhitzt. Die indirekte Zweikammermethode zeichnet sich durch das Aufheizen der Biomasse von außen aus. Dabei wird entweder elektrisch oder mittels Verbrennungsgasen geheizt.

In der Regel werden Pyrolyseanlagen bei Normaldruck und unter anaeroben Bedingungen betrieben. Dabei werden zur Effizienzsteigerung vor allem Verflüssigungs- und Vergasungsanlagen im Verbund mit weiteren chemischen Anlagen betrieben. Die Anlagen werden meist batch betrieben, wobei in jüngerer Zeit auch kontinuierlich betriebene Anlagen gebaut werden. Anwendungsbeispiele für die Pyrolyse sind vielfältig. Einige davon sind:

- Aktivkohleherstellung
- Biomass-to-Liquid (BtL)-Kraftstoffe
- Abfallpyrolyse
- Flashpyrolyse von Biomasse [Lin 2006]
- Holzvergasung

Ein wesentlicher Nachteil der Pyrolyse besteht jedoch darin, dass ausschließlich trockene Biomassen eingesetzt werden können. Ein Feed aus feuchten Biomassen wäre hier aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser energetisch unsinnig.

3.2.2. Fermentation

Wird Biomasse mithilfe von biologischen Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Enzymen abgebaut, so spricht man von Fermentation. Die Mikroorganismen verarbeiten die Kohlenhydrate zu Alkohol oder Biogas. Neben Energiepflanzen wie Mais, Zuckerrohr oder Getreide fungieren auch Klärabfälle oder Bioabfälle aus dem Haushalt als Rohstoffquelle. Der dabei entstehende Bioethanol findet heutzutage seine Hauptanwendung als Additiv zu Kraftstoffen. Biogas, das eine Zusammensetzung von nahezu $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$ hat, wird meist energetisch genutzt. Das Biogas wird dafür zunächst aufbereitet und Nebenprodukte wie Ammoniak, Stickstoff und Schwefelwasserstoff werden durch Gaswäscher, Membranverfahren oder Adsorption abgetrennt. Die so gewonnenen reine CH_4/CO_2 -Gemisch kann entweder stofflich genutzt oder in Blockheizkraftwerken verbrannt werden.

Die Fermentation zeichnet sich zwar durch eine hohe Kohlenstoffeffizienz aus, ist aber nur auf Biomassen anwendbar, die mikrobiell zersetzbar sind. Da vor allem ligninhaltige Biomassen

biologisch schwer aufzuschließen sind, entstehen als Nebenprodukte einer Biogasanlage u.a. Gärreste, welche einen sehr hohen Ligningehalt aufweisen. Diese Gärreste können wiederum durch hydrothermale Carbonisierung umgesetzt werden [Lie 2013b].

3.2.3. Hydrothermale Verfahren

Werden Biomassen in wässriger Umgebung bei erhöhter Temperatur und bei entsprechendem Dampfdruck von Wasser umgesetzt, so spricht man von hydrothermalen Verfahren. Die hydrothermale Carbonisierung findet im Bereich von 170 – 250 °C statt, wobei hier das Hauptprodukt die sog. Biokohle ist. Auf die HTC wird in Kapitel 3.3 detailliert eingegangen. Ab einer Temperatur von 250 °C ist vor allem die Bildung flüssiger Produkte zu beobachten, weshalb hier von hydrothormaler Verflüssigung (engl. *hydrothermal liquification*, kurz HTL) gesprochen wird. Über dem kritischen Punkt (374 °C, 212 bar) findet die Bildung von Synthesegas statt, weshalb in diesem Zusammenhang von der hydrothermalen Vergasung (engl. *hydrothermal gasification*, kurz HTG) gesprochen wird. Dieser Zusammenhang ist anhand der Dampfdruckkurve von Wasser in Abbildung 3.2 gezeigt.

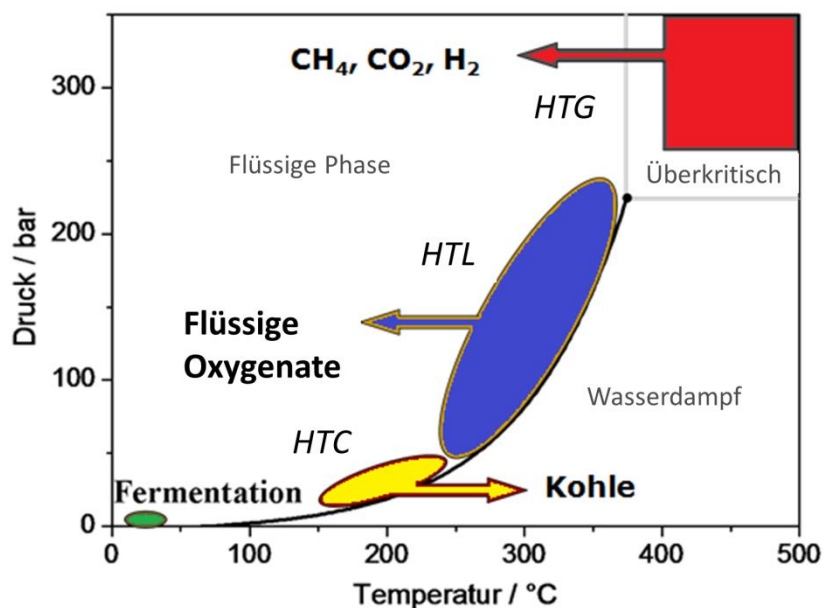
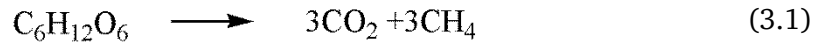


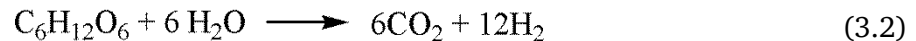
Abbildung 3.2.: Dampfdruckkurve des Wassers mithilfe derer die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen der hydrothermalen Verfahren dargestellt sind (I: HTG; II: HTL; III: HTC) [Lie 2011].

Wird Biomasse mittels HTL umgesetzt, so entstehen hauptsächlich flüssige Produkte, wobei eine wässrige- und eine ölige Phase gebildet werden. Die wässrige Phase enthält dabei die polaren Abbauprodukte. Die ölige Phase wird in der Literatur als Bio-Rohöl bezeichnet und kann zur Produktion von Biokraftstoffen verwendet werden [Kru 2013].

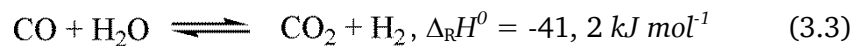
Im nahkritischen Bereich bei höheren Drücken und Temperaturen wird Biomasse hydrothermal zu Kohlendioxid und Methan vergast [Kru 2013, Bou 2009]. Die HTG für Glucose ist beispielhaft in Gleichung 3.1 gegeben:



Bei noch höheren Temperaturen findet die SCWG (*super-critical-water-gasification*) statt.



Bei beiden Prozessen entsteht auch Kohlenstoffmonoxid, welches über die Wassergasshiftreaktion zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff reagiert.



Ein Beispiel für eine technische Umsetzung von Biomasse zu gasförmigen Produkten ist das VERENA-Projekt des Forschungszentrums Karlsruhe. Hier wird Trester und andere Biomassen bei 500 °C umgesetzt, wobei bei Verweilzeiten von 2 min ein Gasgemisch entsteht, welches vorwiegend aus Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid besteht [Kit 2016].

3.2.4. Vergleich der Verfahren

Grundsätzlich kommen Pyrolyse und HTC in Frage, um Biomassen zu verkohlen. Beide Verfahren bieten einige Vorteile, mitunter jedoch auch erhebliche Nachteile, welche in Tabelle 1.1 gegenübergestellt sind. Bei der Pyrolyse sind die Anforderungen an das Material der chemischen Apparate nur sehr gering, da sie unter Sauerstoffausschluss durchgeführt wird. Allerdings treten aufgrund der geringen Kohlenstoffeffizienz von etwa 30 % hohe Emissionen auf, was eine hohe Umweltbelastung nach sich zieht [Ant 2003]. Des Weiteren kommen ausschließlich trockene Biomassen mit einem Wassergehalt < 30 % in Frage. Deshalb dienen hauptsächlich Holz und trockener Bioabfall als Edukt für die Pyrolyse. Diesbezüglich ist die Abholzung von Wäldern aus ökologischer Sicht als problematisch anzusehen.

Tabelle 1.1.: Vergleich verschiedener Verfahren der Nutzung von Biomasse.

Verfahren	Fermentation	Pyrolytische Verfahren	Hydrothermale Verfahren
Temperaturbereich	< 50 °C	200-500 °C (Verkohlung) 450-600 °C (Verflüssigung) > 700 °C (Vergasung)	

Druck	Normal	Normal	15-25 bar (HTC) 50-200 bar (HTL) 200-350 bar (HTG)
Umgebung		Sauerstofffrei	wässrig
Verweilzeit	Wochen	Sekunden bis Tage	Minuten bis Tage
Anforderung an Biomasse	Ligninfrei	Trocken	Feucht

Die Verwertung feuchter Biomassen wie Klärschlamm, Blättern oder Algen, kann mit Hilfe hydrothormaler Verfahren realisiert werden. Dabei kann auf eine aufwendige Trocknung vor dem eigentlichen Verfahren verzichtet werden. Da bei hydrothermalen Verfahren wesentlich geringere Temperaturen vorherrschen müssen, ist der Energieaufwand hier deutlich geringer als bei der Pyrolyse. Bei der HTC wird lediglich die Energie zum Erhitzen des Wassers benötigt. Die hydrothermalen Reaktionen laufen nahezu energieautark ab [Lie 2013b]. Die Kohlenstoffeffizienz liegt bei über 90 %. Allerdings sind Abbaumechanismen- bzw. Kinetiken noch nicht ausreichend bekannt, um eine rationale reaktionstechnische Auslegung eines HTC-Reaktors zu realisieren. Verfahren wie Pyrolyse oder Fermentation sind im Gegensatz zur HTC etablierte Verfahren und Stand der Technik. Aus diesem Grund gilt es im Rahmen diese Arbeit Mechanismen und Kinetiken der HTC von Biomassen und dessen Modellkomponenten zu verstehen.

3.2.5. Synergie von Biogasanlage und HTC-Anlage

Wie in Abschnitt 3.2.2 erwähnt weisen die Gärreste der fermentativen Umsetzung von Biomassen einen hohen Ligningehalt auf, da Kohlenhydrate, Öle/Fette und Proteine im Gegensatz zu Lignin leicht fermentativ zersetzbar sind. Dieses reichert sich in einer Biogasanlage an und muss ausgeschleust werden. Eine von Liebeck et al. vorgestellte Möglichkeit wäre eine Synergie aus HTC und Biogasanlage, da Lignin sehr gut hydrothermal carbonisierbar ist [Lie 2013b] (vgl. Abbildung 3.3).

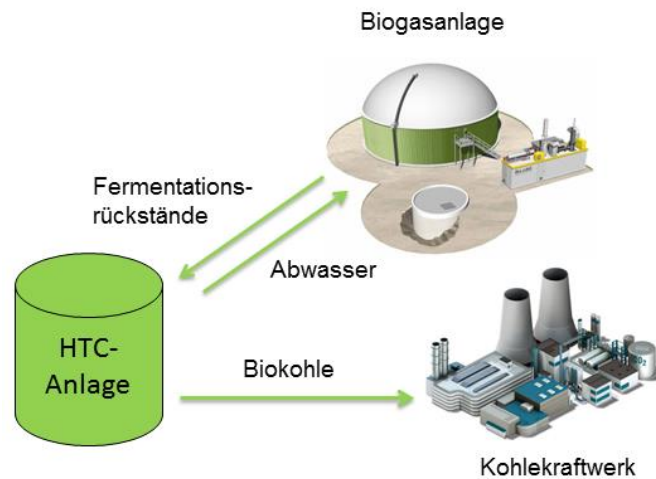


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Synergie von HTC und Biogasanlage [Lie 2013b].

Das bei der HTC entstehende Abwasser bestehend aus Oxygenaten wie z.B. Essigsäure kann wiederum der Biogasanlage zugeführt werden, in der die entstandenen Nebenprodukte fermentativ umgesetzt werden könnten. Die Biokohle kann z.B. in einem Kohlekraftwerk auf CO₂-neutralem Weg verbrannt werden [Lie 2013b].

Im folgenden Abschnitt wird auf die HTC einzelner Modellkomponenten von Biomasse eingegangen.

3.3. Hydrothermale Carbonisierung

Wie in Kapitel 3.2.3 erwähnt ist unter dem Begriff HTC eine Erhöhung des Kohlenstoffanteils im Feststoff von wässrigen pflanzenreichen Lösungen oder Dispersionen zu verstehen. Sie wird meist in Autoklaven bei Temperaturen von 170 bis 250 °C und dem entsprechenden Dampfdruck von Wasser durchgeführt, wobei neben einer Gas- und Flüssigphase ein kohleähnlicher Feststoff -die Biokohle- erhalten wird. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

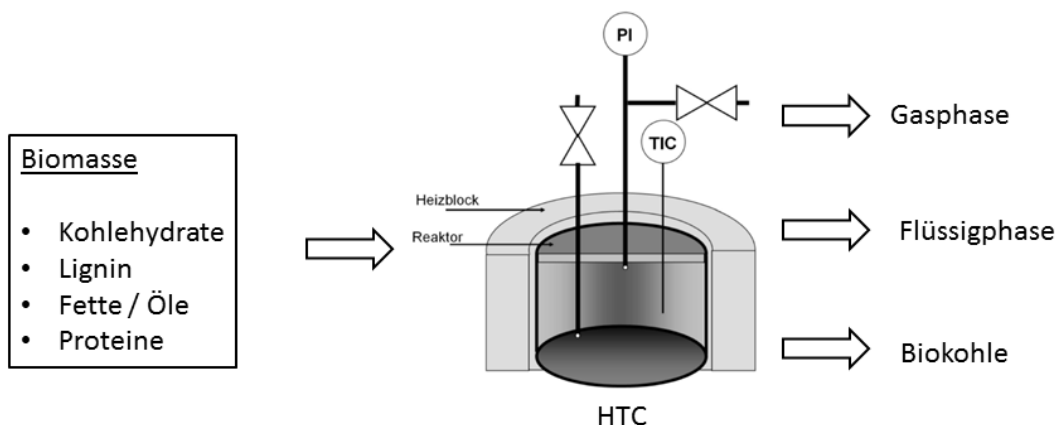


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der HTC.

Erstmals wurde die HTC 1913 von Friedrich Bergius während der Erforschung fossiler Brennstoffe durchgeführt [Ber 1928]. Dabei stand die Umsetzung verschiedener cellulose- und ligninreicher Biomassen (Gras, Zucker, Holz und Torf) im Vordergrund. Anschließend untersuchte Ernst Berl den Einfluss von pH-Wert und Salzzusätzen auf den Abbau von Cellulose [Ber 1930, Ber 1932a, Ber 1932b, Ber 1939]. Durch die HTC ist es möglich die natürliche Kohlebildung, welche mehrere Millionen Jahre dauert, in kurzer Zeit im Labor zu realisieren. Die entstehende Kohle weist einen Kohlenstoffgehalt von bis zu 70 % (g g^{-1}) auf und hat annähernd die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$, welche der von Braunkohle sehr ähnelt. Bergius konnte zwischen zwei Kohlen unterscheiden. Zum einen fand er die in Benzol/Alkoholgemisch unlösliche α -Kohle ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$) und zum anderen die unlösliche β -Kohle ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2$). Bei der HTC von Cellulose entsteht zu 70 % (g g^{-1}) α -Kohle, wobei Ligninkohle zu 50 % (g g^{-1}) aus β -Kohle besteht [Koh 2010].

Van Krevelen et al. führte in der 50er Jahren erstmals eine Schematisierung der während der HTC ablaufenden Prozesse ein, indem er das sogenannte Van-Krevelen-Diagramm [Kre 1950] entwickelte. Dabei werden O/C- und H/C-Verhältnisse gegeneinander aufgetragen. Durch den zeitlichen Verlauf dieser Relation können Aussagen über die ablaufenden Reaktionen getroffen werden. So kann zum Beispiel zwischen Dehydratisierung, Demethanisierung und Decarboxylierung unterschieden werden. Abbildung 3.5 zeigt ein solches Van-Krevelen-Diagramm.

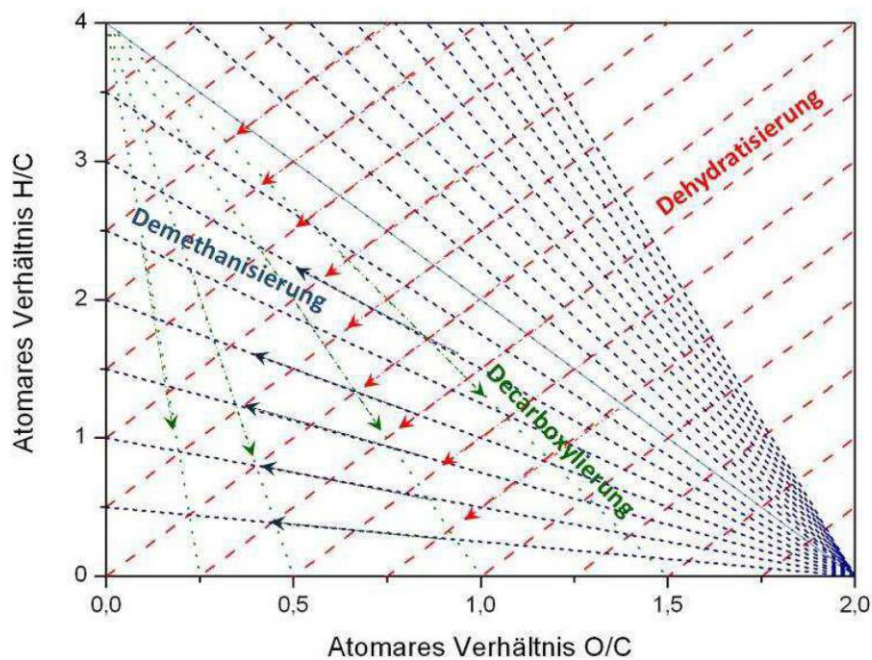


Abbildung 3.5.: Darstellung der während der HTC ablaufenden Prozesse im Van-Krevelen-Diagramm [Kre 1950].

Wie oben erwähnt diente die HTC am Anfang des letzten Jahrhunderts lediglich zur Untersuchung der Entstehungsprozesse fossiler Brennstoffe. Heutzutage steht sie zur energetischen Aufkonzentrierung von Biomassen wieder im Fokus aktuellster Forschung. Denn mittels HTC können Biomassen wie Klärschlamm, Nahrungsmittelreste oder Gärrester aus der fermentativen Umsetzung von Bioabfall in kohleartige Energieträger umgewandelt werden. Diese Nutzung von Biokohle kann somit als CO₂-Senke dienen [Tit 2007a, Tit 2007b, Tit 2009]. Außerdem kann die HTC als gezielte Synthese genutzt werden, um Kohlenstoff-Nanotubes oder Aktivkohlen zu synthetisieren [Tit 2009].

Um eine HTC-Anlage rational auslegen zu können, ist die Kenntnis der Kinetik und des Mechanismus wichtig. Da reale Biomassen eine chemisch hochkomplexe Struktur hat und diese zudem saisonal abhängig ist, wird in dieser Arbeit ein Separationsansatz gewählt. Dabei wird die HTC der einzelnen Komponenten der Biomasse untersucht, um kinetische und mechanistische Details zu ermitteln (vgl. Abschnitt 3.1). Im Folgenden wird auf den Stand des Wissens der HTC dieser einzelnen Modellkomponenten eingegangen. Dabei wird der Fokus auf die HTC von Lignin gelegt.

3.3.1. HTC von Proteinen

Die hydrothermale Carbonisierung von Proteinen hat gerade in Japan eine große wirtschaftliche Bedeutung, da durch den Fischfang täglich große Mengen an Abfälle aus

Innereien und Fleischresten anfallen. Diese Abfälle dürfen nicht im Meer entsorgt werden, sondern müssen einer anderen Weiterverarbeitungsmöglichkeit zugeführt werden. Ein Trocknen und Verbrennen der Reste ist aufgrund des hohen Wassergehalts ($>70\% \text{ g g}^{-1}$) ineffizient. Zudem reagieren die Aminogruppen zu umweltbelastenden Stickoxiden. Eine Alternative dazu ist die HTC.

In diesem Zusammenhang wurden schon Untersuchungen in überkritischem Wasser durchgeführt. Dabei wurden je nach Temperatur und Druckbedingungen Peptide zu Aminosäuren hydrolysiert. Des Weiteren reagierten Aminosäuren zu weiteren organischen Säuren und Aminen. Statt einer Bildung von Stickoxiden bildet sich hauptsächlich Ammoniak und Ammoniumsalze, die sich bei hohen Temperaturen langsam zu Stickstoff umwandeln [Kli 2006]. In der Arbeit von Hirschberg et al. wurden Fischreste im nahkritischen Wasser untersucht, wobei hier der Umsatz zu einzelnen Aminosäuren nur sehr gering war [Hir 1999]. Während des thermischen Abbaus von Proteinen wandeln sich viele Aminosäuren in andere Aminosäuren um. Deshalb ist eine kinetische Beschreibung eines Proteinabbaus nur erschwert möglich [Sat 2004]. Zur kinetischen Beschreibung des Proteinabbaus unter hydrothermalen Bedingungen muss somit zunächst von einzelnen Aminosäuren ausgegangen werden. Abbildung 3.6 zeigt eine allgemeine Darstellung der Abbaureaktionen von Aminosäuren.

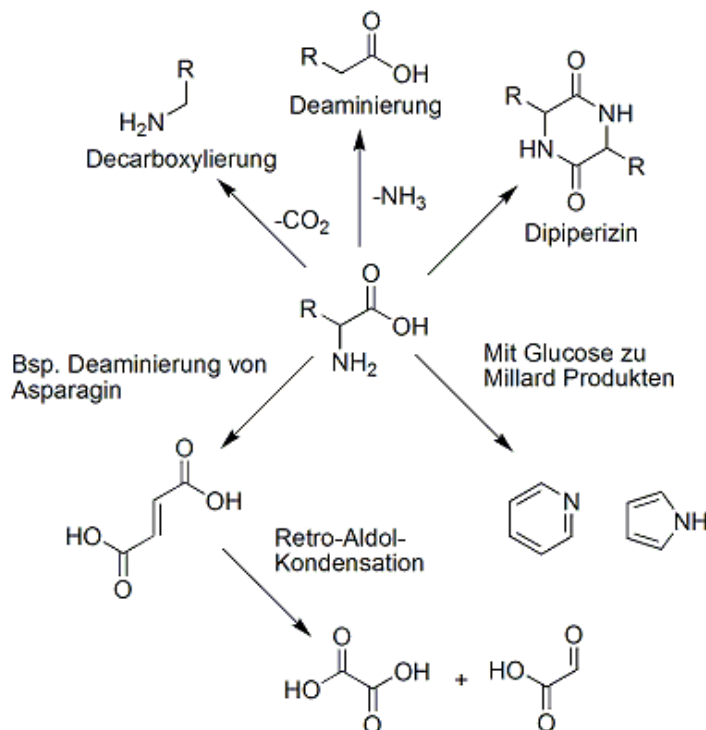


Abbildung 3.6.: Allgemeine Darstellung der Abbaureaktionen von Aminosäuren.

Dabei treten Deaminierungen und die Decarboxylierungen, bei denen jeweils Ammoniak bzw. Kohlenstoffdioxid entstehen, auf. Auch die Retro-Aldol-Kondensationen, wodurch sich Aldehyde bilden, spielen eine wesentliche Rolle. Des Weiteren kann die Reaktion zweier Aminosäuren untereinander zu Dipiperizinen oder die Reaktion mit einem Zuckerbaustein zu Heteroaromaten und organischen Säuren beobachtet werden. Eine detailliertere Zusammenfassung über den thermischen Abbau von Aminosäuren ist in der Literatur zu finden [Cox 2006, Jun 2003, Sni 2000, Chi 1999, Bri 2003, Mun 1995].

3.3.2. HTC von Kohlenhydraten

Sevilla et al. untersuchten die mittels HTC aus Cellulose hergestellte Kohle mit DRIFT-Spektroskopie, XPS, XRD, Raman-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie. Dabei wurde festgestellt, dass die Kohle aus einem Gerüst kondensierter Benzolringe und aliphatischen Gruppen, wie Etherfunktionen, Quinonen und Pyronen, besteht (vgl. Abbildung 3.8) [Sev 2009]. Die Schale besteht überwiegend aus Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxyl- und Estergruppen. Titirici et al. beobachten hingegen, dass diese Kohle auch aus furanähnlichen Strukturen aufgebaut sein könnte [Tit 2007a]. Diese Strukturen wurden auch von Sevilla et al. beobachtet, da die Vorstufen der Kohlemikrosphären meist Furanstrukturen sind [Sev 2009]. In Abbildung 3.7 ist der Kern der Cellulosekohle (links der gestrichelten Linie) bestehend aus kondensierten Benzolringen und aliphatischen Gruppen wie Etherfunktionen, Quinone und Pyrone dargestellt.

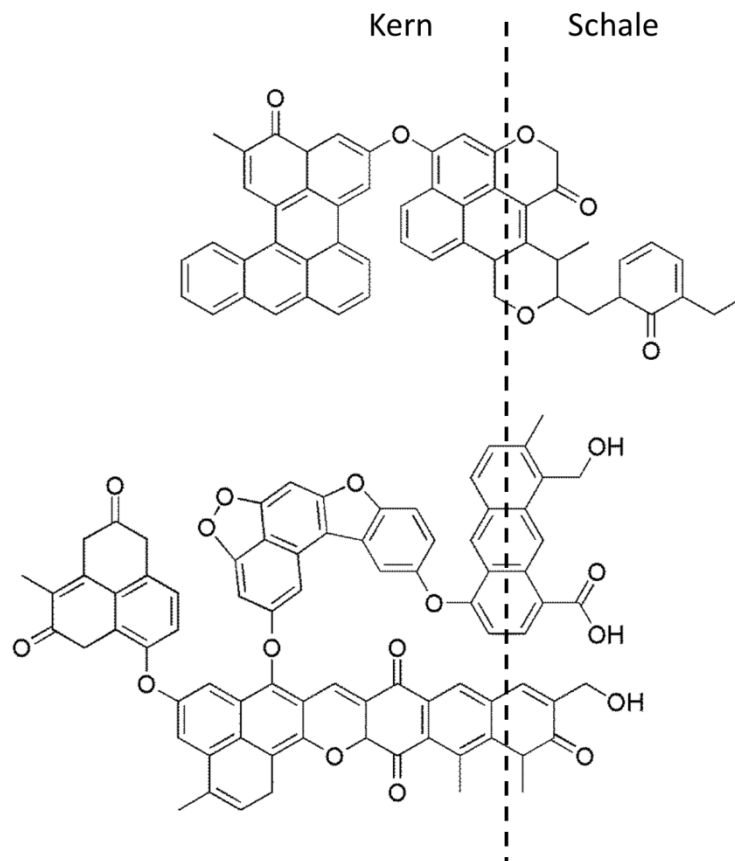


Abbildung 3.7.: Darstellung der chemischen Strukturelemente von aus Cellulose hergestellter Kohle. Kern der Kohle (links), hydrophile Gruppen der Schale (rechts) [Sev 2009].

An der Schale (rechts der gestrichelten Linie) befinden sich hingegen hydrophile funktionelle Gruppen wie Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxyl- und Estergruppen [Sev 2009]. Neben der Kohle an sich haben Sevilla et. al auch die Bildung der Kohle aus Cellulose untersucht. Dies ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt.

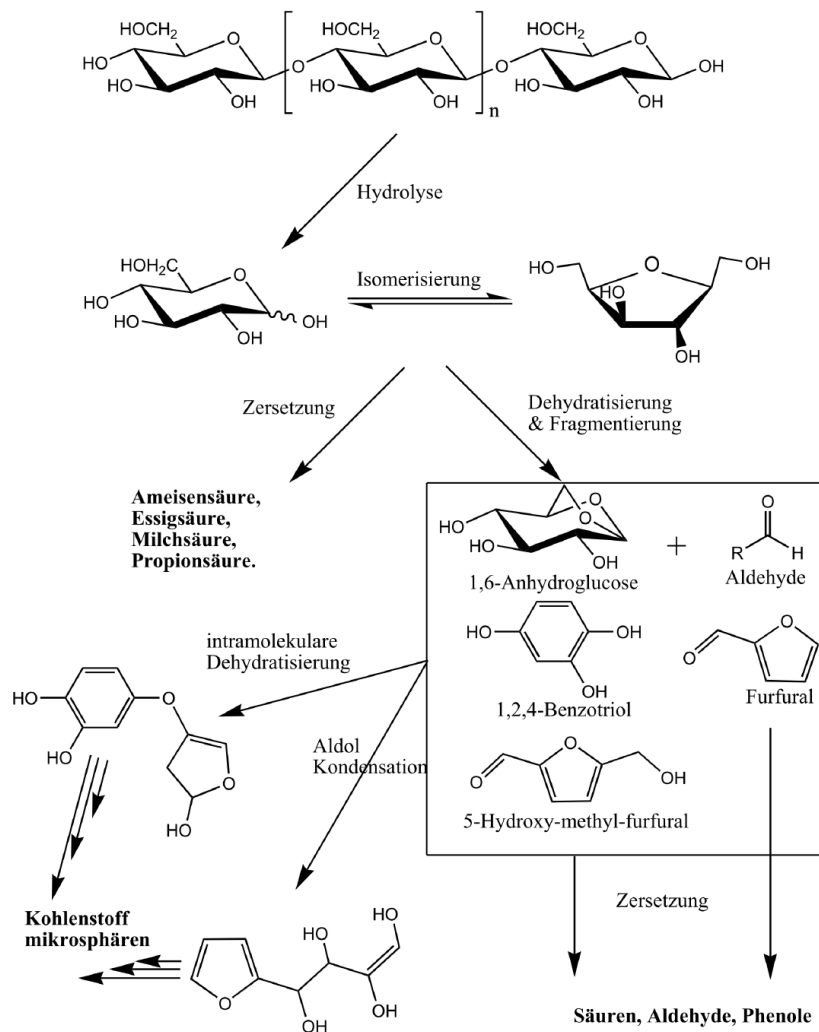


Abbildung 3.8.: Die Abbildung zeigt den Abbaumechanismus von Cellulose [Sev 2009, Pfe 2011].

Dabei findet im ersten Schritt eine Hydrolyse an den Acetalbindungen der Cellulose statt, wobei sich die entstehenden Glucoseeinheiten im Gleichgewicht mit seinen Tautomeren (Fructose) befinden. Dieses Gleichgewicht stellt sich bei einer Temperatur von 200 °C nach etwa 60 s ein. Aus der Fructose bildet sich im Anschluss 5-(Hydroxymethyl)furfural und aus Glucose 1,6-Anhydroglucose [Kli 2006]. Durch eine Retro-Aldol-Kondensation können sich außerdem aus Fructose Erythrose und Glycolaldehyd bilden. Durch eine weitere Retro-Aldol-Kondensation von Erythrose entsteht weiteres Glycolaldehyd, welches durch oxidativen Abbau zuerst zu Glykolsäure und anschließend zu Formaldehyd umgewandelt wird.

Mechanismen, bei denen sich Glucose sowie Fructose zu organischen Säuren wie Ameisen-, Essig-, Bernstein-, Milchsäure und Aldehyden wie Pyruvaldehyd, Formaldehyd und Glycerinaldehyd zersetzen, wird in der Arbeit von Klingler et al. beschrieben [Kli 2006].

In der Arbeit von Sevilla et al. wird festgestellt, dass sich zudem durch Dehydratisierung und Fragmentierung Furfurale und Phenole bilden [Sev 2009]. Diese können mit Aldehyden und

organischen Säuren zu Kohlenstoff-Mikrosphären reagieren, welche durch Anlagerung Kohle bilden. Die unterschiedlichen Produkte lassen sich je nach Reaktionsbedingungen und Zusätzen steuern. Zunächst findet die Hydrolyse der Cellulose in Glucoseeinheiten statt. Anschließend befinden sich Glucose und Fruktose im Gleichgewicht und reagieren entweder direkt zu organischen Säuren oder zu Zwischenstufen wie Aldehyden, Furanen, Benzotriolen und 1,6-Anhydroglucose. Die Zwischenstufen können dann Vorläufer der Kohlenstoffmikrosphären bilden oder sich zu Säuren, Aldehyden und Phenolen zersetzen [Sev 2009].

3.3.3. HTC von Lignin

Grundsätzlich lassen sich Lignine in zwei Gruppen unterteilen. Zum einen gibt es schwefelfreie Lignine. Diese werden über Biomasseumsetzung, den Organosolvprozess oder aus der Zellstoffgewinnung erhalten. Zum anderen existieren schwefelhaltige Lignine, die aus dem Kraft- und Sulfitprozess gewonnen werden [Bor 2009]. Die Eigenschaften der resultierenden Lignine sind stark vom Herstellungsprozess abhängig. In Tabelle 3.2 sind verschiedene Eigenschaften der entsprechenden Lignine dargestellt.

Tabelle 3.2.: Eigenschaften verschiedener Lignine [Hir 2009].

	Sulfatverfahren	Sulfitverfahren	Organosolv-Lignin
Lignin-Typ	Kraft-Lignin	Ligninsulfonat	Organosol-Lignin
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	2000-3000	20000-30000	1000-2000
organischer Schwefel [%]	1-1,5	4-8	0
Sulfonatgruppe [%]	0	1,25-2,5	0
Löslichkeit	Alkali, organische Lösemittel	Wasser, unlöslich in org. Lösemitteln	Alkali, org. Lösemittel
Funktionelle Gruppen	Viele phenolische OH	Wenig phenolische OH	Viele phenolische OH
Farbe	dunkelbraun	hellbraun	hellbraun

Lignin ist ein amorphes Biopolymer, das vorwiegend aus phenolischen Monomereinheiten aufgebaut ist. Es ist zusammen mit Cellulose und Hemicellulose in der Zellwand von Pflanzen eingelagert und ist für die Druckfestigkeit und somit für die Tragfähigkeit der Pflanze verantwortlich. Um Zugkräften entgegen zu wirken, ist zusätzlich zum spröden Lignin die wesentlich elastischere Cellulose in den Zellwänden vorhanden. Diese Verbundmaterial aus Cellulose und Lignin wird Lignocellulose genannt.

Die Struktur von Lignin ist durch Bakterien bzw. Hefen kaum zersetzbar, so dass Lignin meist in Fermentationsrückständen vorliegt. Für diese Rückstände bietet sich neben einer Verwendung als Tierfutter oder Trocknung auch die hydrothermale Umsetzung zu Kohle an (vgl. Abschnitt 3.2.5).

Die Struktur von Lignin ist nicht einheitlich. Vielmehr handelt es sich um ein chaotisches Makromolekül, dessen Zusammensetzung u.a. von saisonalen Faktoren abhängt. Chemisch lässt sich Lignin aus den Phenylpropanoiden, einer Naturstoffklasse ableiten, welche wiederum aus der Aminosäure Phenylalanin gebildet wird. Häufig sind die Phenylpropanoide durch Hydroxy-, Methoxy-, Alkoxy- oder Aryloxyseitengruppen substituiert [Fai 2008]. Abbildung 3.9 zeigt einen Strukturausschnitt von Lignin aus der Rotbuche.

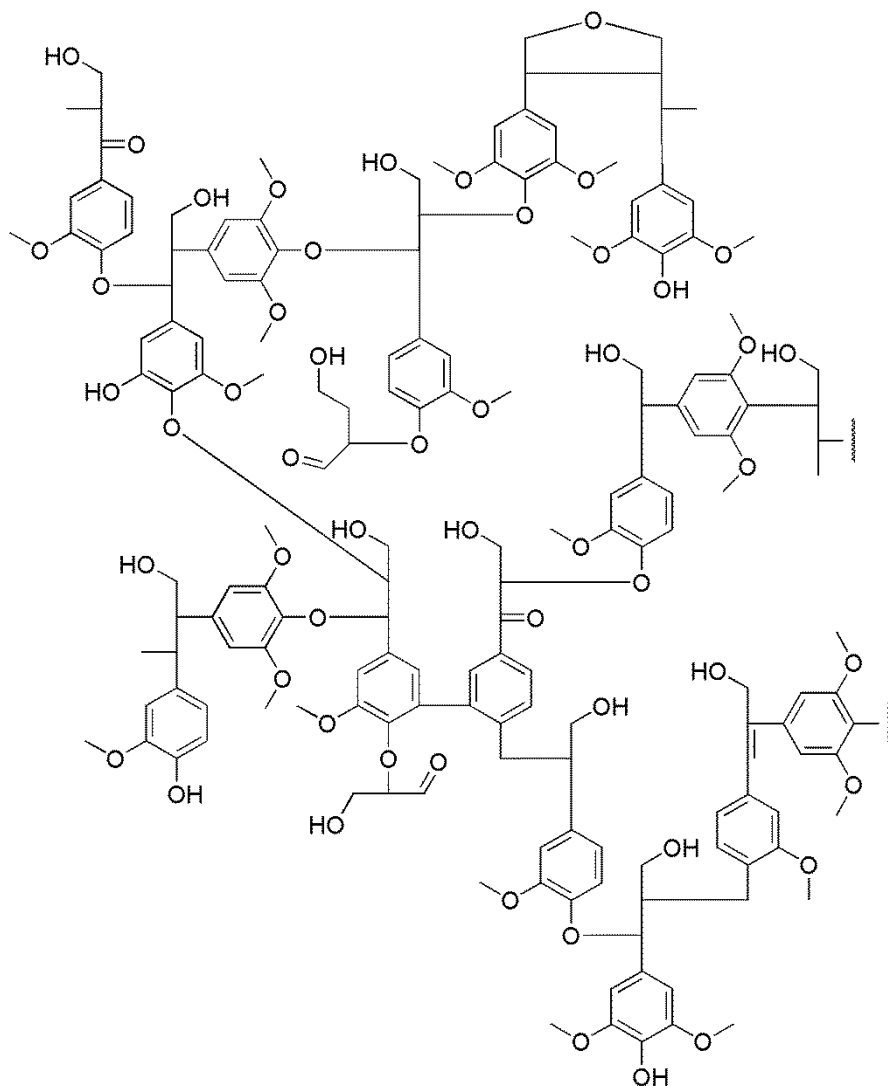


Abbildung 3.9.: Ausschnitt aus Rotbuchenlignin nach Nimz et al. [Nim 1974].

Die verschiedenen Monomereinheiten von Lignin, die sogenannten Monolignole bilden sich aus den Phenylpropanoiden. Je nach Herkunft hat Lignin eine unterschiedliche Zusammensetzung dieser Monolignole. Diese sind in Abbildung 3.10 gezeigt.

Aus den Phenylpropanoiden bilden sich Monolignole, welche die verschiedenen Monomereinheiten von Lignin darstellen. Lignin hat je nach Herkunft eine unterschiedliche Zusammensetzung dieser Monolignole. Hartholzpflanzen produzieren Lignin mit einem hohen Coumarylalkohol- und Synapylalkoholanteil.

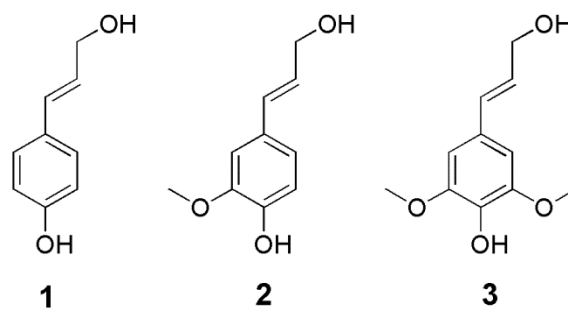


Abbildung 3.10.: Darstellung der Lignomonomereinheiten von 1 Coumaryl-, 2 Coniferyl- und 3 Synapylalkohol.

Weichhölze hingegen bestehen vorwiegend aus Coniferylalkohol. Gräser beinhalten eine Mischung aus allen Bausteinen.

Tjeerdsma et al. analysierten in einer Studie die Veränderung von Buchen- und Kiefernholzern während der hydrothermalen und anschließenden thermischen Behandlung [Tje 2005]. Bei der Variation der Reaktionstemperatur konnte hier eine Abnahme des pH-Wertes ermittelt werden, was auf Deacetylierung von Estergruppen zurückzuführen ist (vgl. Abb. 3.11).

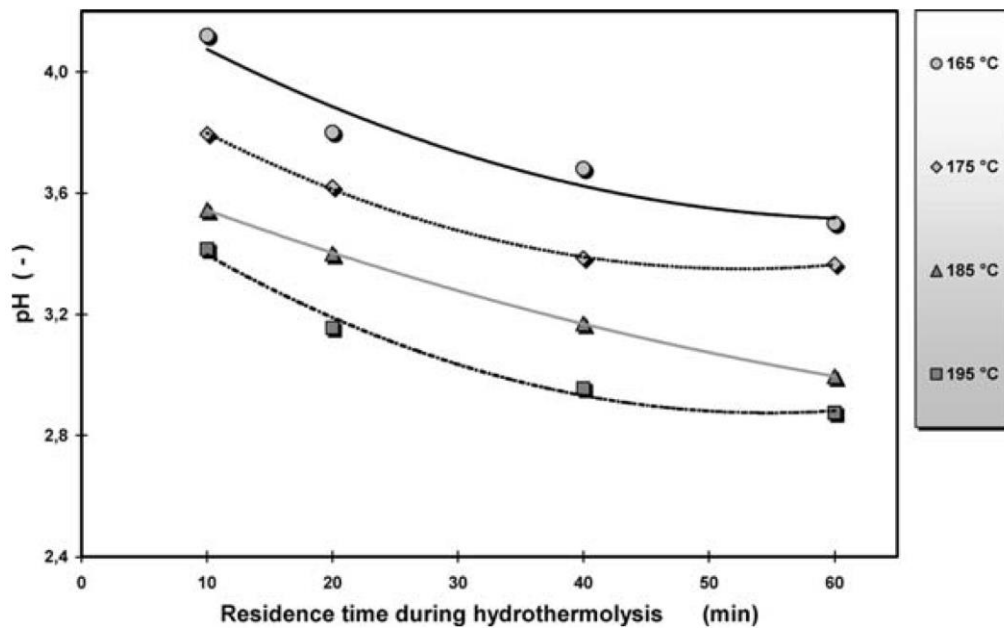


Abbildung 3.11.: pH-Werte während der HTC von Kiefernholz in Abhängigkeit der Reaktionszeit- und Temperatur [Tje 2005].

Diese Hydrolyse kann durch den Rückgang der Bandenintensität der Estergruppe bestätigt werden. Die Bildung von Säuren spielt eine große Rolle für die nach folgenden Reaktionen, da sowohl Hydrolyse als auch Eliminierungsreaktionen durch die Anwesenheit von Säuren begünstigt werden.

Wird das unbehandelte mit dem hydrothermal behandelten Holz verglichen, so kann eine Abnahme der Carbonylbandenintensität beobachtet werden. Hingegen ist eine wachsende Bandenintensität bei Trocknung zu beobachten. Tjeerdsma et al. vermuten deshalb, dass Reaktionen zwischen Hydroxylgruppen an der Zellwand und Säuren stattfinden [Fen 1989]. Untersuchungen von Guiotoku et al. an Kiefernholzern zeigen einen Erhalt der morphologischen Eigenschaften bei der Umsetzung von Lignocellulose [Gui 2009].

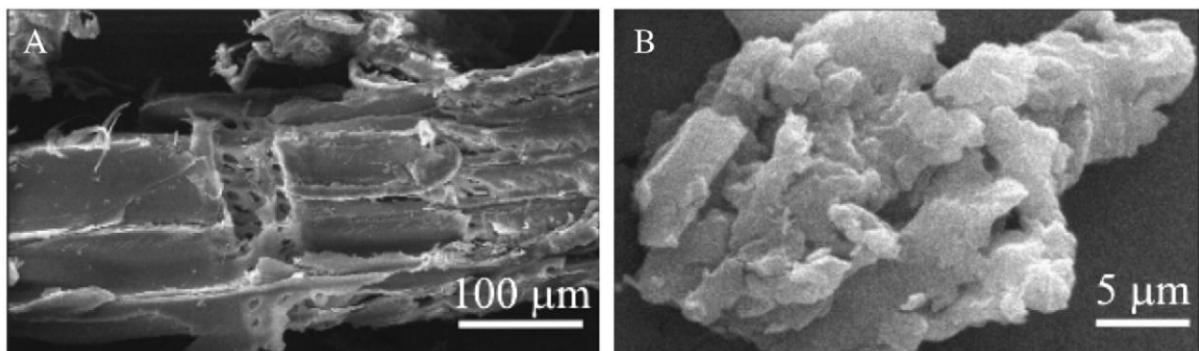


Abbildung 3.12.: SEM-mikroskopische Aufnahmen der unbehandelten Kiefernprobe (a) und des für 240 min bei 200 °C hydrothermal umgesetzten Materials.

Bereits nach 60 min und einer Temperatur von 200 °C wird eine deutliche Steigerung des C-Anteils von 45 % (g g⁻¹) im Ausgangsstoff auf über 60 % (g g⁻¹) im Produkt festgestellt. Längere Reaktionszeiten führen zu einem leicht erhöhten Wert von 64,7 % (g g⁻¹) nach 120 min. Allerdings zeigt sich eine kontinuierliche Ausbeuteerhöhung mit der Reaktionszeit. Die H/C- und O/C-Verhältnisse lassen auf eine Erhöhung von aromatischen Strukturen schließen. Allerdings ist dieser Anstieg weniger stark ausgeprägt, als bei der HTC von Cellulose. Dies wird durch die Arbeiten von Kruse et al., in denen die HTC von Lignin untersucht wird, gestützt. Selbst bei Temperaturen von 250 °C kann lediglich ein Anstieg des Kohlenstoffanteils von 66 % (g g⁻¹) auf 76,6 % (g g⁻¹) festgestellt werden. Auch hier bleiben Teile der Ausgangsstruktur bestehen [Kru 2013].

Zur Untersuchung des Mechanismus und der Kinetik der HTC von Lignin muss berücksichtigt werden, dass die Zusammensetzung von Lignin nicht einheitlich ist. Wie oben erwähnt hängt die Struktur sowohl von saisonalen Faktoren, als auch von der Herkunft ab. Des Weiteren können aufgrund verschiedener Ausgangsmaterialien und unterschiedlicher Aufarbeitungsprozesse Salze oder andere Zusätze in der Modellkomponente vorhanden sein. Es muss demzufolge immer das selbe Lignin eingesetzt werden, um so rationale Rückschlüsse auf das Carbonisierungsverhalten ziehen zu können. Des Weiteren kann aufgrund der komplexen Zusammensetzung von Lignin die HTC einzelner Monolignole untersucht werden. Mithilfe dieses Separationsansatzes können so Rückschlüsse auf das Carbonisierungsverhalten von Lignin getroffen werden. Ralph et al. untersuchten zum einen die Struktur, als auch die Reaktivität von Lignin [Ral 1999]. Sie stellten dabei fest, dass sich Lignin aus den in Abbildung 3.13 gezeigten Monomerkomponenten zusammensetzt.

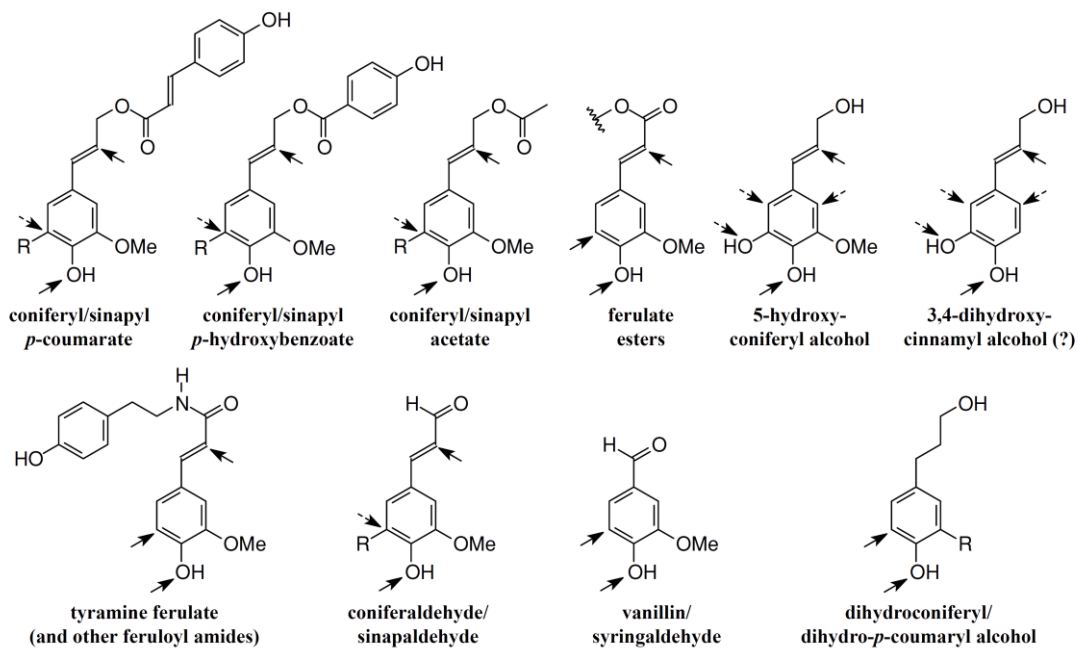


Abbildung 3.13.: Monomerkomponenten von Lignin. Die markierten Positionen sind Angriffspunkte für mögliche Kupplungsreaktionen bei der Ligninifizierung [Ral 1999].

Da Vanillin ein Baustein von Lignin ist, kann dieses als Modellkomponente von Lignin zur Untersuchung der HTC dienen. Des Weiteren entsteht Vanillin als Nebenprodukt bei der HTC von Lignin [Lie 2014]. Aufgrund seiner geringen Anzahl an Angriffspunkten für mögliche Kupplungsreaktionen bei der Ligninifizierung, besteht hier die Möglichkeit, ein endliches, definierbares Produktspektrum in Gas-, Flüssig- und Festphase während der HTC zu erhalten.

Vanillin als Modellkomponente von Lignin

Vanillin ist ein weit verbreiteter Aromastoff. In der Natur kommt es in großer Menge in Gewürzvanille vor, wird allerdings meist synthetisch hergestellt oder aus Lignin extrahiert. Vanillin hat seine Hauptanwendungsgebiete in der Lebensmittelindustrie und bei der Parfümherstellung. An dieser Stelle soll kurz die „konstruktive“ Biosynthese von Vanillin vorgestellt werden, um ein besseres Verständnis für die „destruktive“ HTC zu erlangen. Die Biosynthese von Vanillin erfolgt über Phenylalanin (6) und ist somit eng mit der Biosynthese von Lignin verknüpft. Abbildung 3.14 zeigt den entsprechenden Zusammenhang.

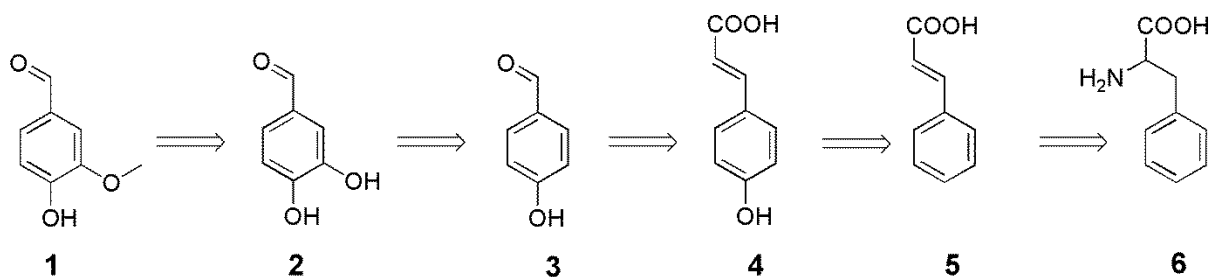


Abbildung 3.14.: Retrosynthetische Betrachtung der Vanillin-biosynthese. **1** Vanillin, **2** 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, **3** 4-Hydroxybenzaldehyd, **4** 4-Hydroxycimtsäure, **5** Zimtsäure, **6** Phenylalanin.

Phenylalanin wird enzymatisch zu Zimtsäure (5) umgesetzt. Anschließend wird diese an der para- und meta-Position hydroxyliert, an meta-Position methyliert und die Doppelbindung zum Aldehyd gespalten. Die Reihenfolge der Syntheseschritte wird derzeit noch diskutiert [Deb 2001]. Bei der Biogenese entsteht die Zwischenstufe 4-Hydroxybenzaldehyd (3) und 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (2). Beide Zwischenprodukte können auch unter hydrothermalen Bedingungen aus Vanillin entstehen (vgl. Abschnitt 5.2).

Technisch wird Vanillin aus Guajacol synthetisiert oder aus Lignin extrahiert. Lignin fällt in großen Mengen als Abfallstoff in der Papierindustrie an.

Da Vanillin nicht nur ein Baustein aus dem polyaromatischen Lignin ist, sondern auch bei der HTC von Lignin entsteht, liegt ein Fokus dieser Arbeit u.a. auf der Aufklärung des Mechanismus und der Kinetik der HTC von Vanillin [Lie 2014].

3.3.4. HTC von Fetten und Ölen

Fette und Öle setzen sich aus Triacylglyceriden verschiedener Fettsäuren zusammen und werden nach dem Aggregatzustand der Stoffe bei Raumtemperatur differenziert, wobei sie sich chemisch nicht unterscheiden. Des Weiteren kann zwischen pflanzlichen und tierischen Fetten unterschieden werden.

Als Modellbiomasse zur Untersuchung der HTC würde sich Glycerin und verschiedene Fettsäuren anbieten, da in der Natur eine Vielzahl von Triacylglyceriden existieren. Das Verhalten von Glycerin in nahkritischem Wasser wird von Kruse et al. beschrieben. Dabei wird die Bildung von Methanol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Acrolein, Allyalkohol, Ethanol, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und elementarem Wasserstoff beobachtet [Kru 2007a].

Die Bildung höhermolekularer Spezies, Oligomeren oder einer Kohle wird nicht festgestellt. Grundlegende Erkenntnisse der HTC von Fetten und Ölen sind deshalb auf diesem Gebiet noch nicht erlangt worden.

3.4. Die Rolle des Wassers während der HTC

In diesem Abschnitt soll auf die Rolle des Wassers während der HTC eingegangen werden. Unter nahkritischen Bedingungen ändert sich das Lösungsmittelverhalten von Wasser deutlich. Im Englischen wird von *High temperature water* (HTW) gesprochen. HTW ist definiert als flüssiges Wasser über 200 °C oder als überkritisches Wasser ($T > 374\text{ °C}$; $p > 221,2\text{ bar}$) [Aki 02]. Es dient bei der HTC nicht nur als Lösemittel, sondern fungiert auch als Säure-Base-Katalysator.

Bei diesen Temperaturen und unter solchen Drücken besitzt Wasser, schwächere und weniger Wasserstoffbrücken, eine kleinere Dielektrizitätskonstante und eine höhere Kompressibilität. Dies hat zur Folge, dass unpolare Stoffe und Gase in nahkritischem Wasser besser gelöst werden als in Wasser bei Raumtemperatur [Tes 1999, Miz 1996, Reb 1995, Con 1966].

Des Weiteren kann HTW ionische bis hin zu radikalische Reaktionen katalysieren, da das Ionenprodukt von Wasser unter solchen Bedingungen weitaus größer ist, als bei Raumtemperatur, weshalb die Anzahl der dissoziierten Hydroxyl- und Hydroniumionen steigt [Gri 1983]. Das Ionenprodukt und die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 3.15 gezeigt.

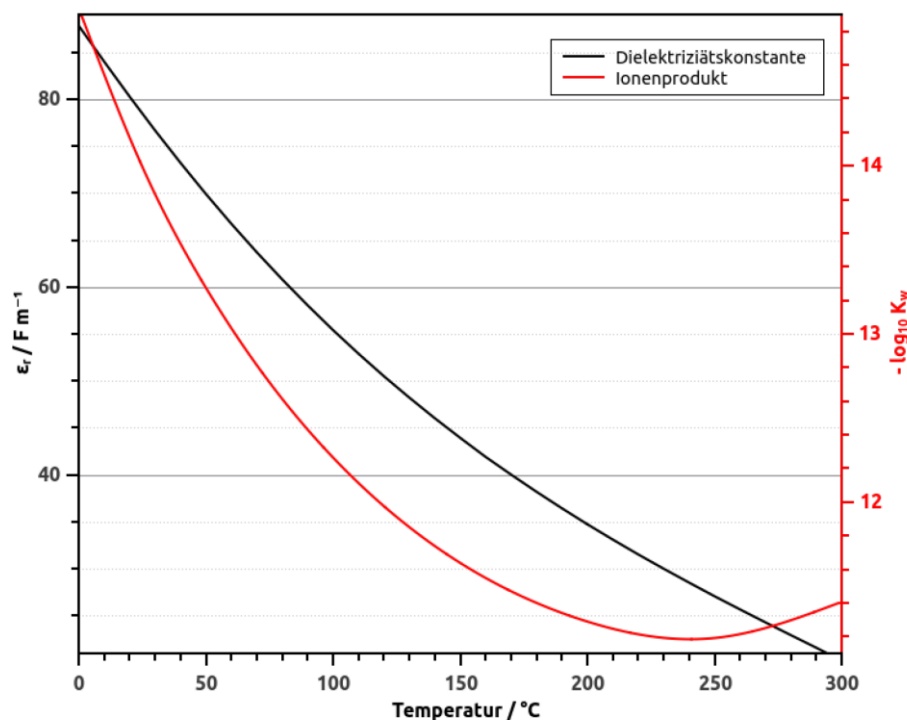


Abbildung 3.15.: Temperaturabhängigkeit des Ionenprodukts und der Dielektrizitätskonstante von Wasser [Gri 1983].

Salze, die in Form von Asche in Biomasse vorhanden sind, lösen sich dadurch allerdings erheblich schlechter [Kru 2007b].

Durch diese unter hydrothermalen Bedingungen vorliegende Lösungsmittleigenschaften sind Reaktionen möglich, die unter Standardbedingungen nicht oder nur sehr langsam ablaufen würden. Durch diese Eigenschaft von HTW kann dieses bei Hydrolyse- und Hydratisierungsreaktionen sowohl die Rolle einer Base als auch einer Säure zu übernehmen. So wird in der Literatur oftmals die Hydrolyse von Sauerstofffunktionalitäten wie Ether und Estern beschrieben [Tow 1988, Tay 2001]. Auch basisch katalysierte Reaktionen, wie Aldol-Kondensationen werden durch HTW begünstigt [Ram 1987]. Außerdem kann HTW durch Oxidation einer Kohlenstoffkomponente als Wasserstoffquelle dienen [Hou 1989].

3.5. Versuchsparameter

In diesem Abschnitt wird näher auf die Versuchsparameter wie Temperatur und Zeit während der HTC von Biomasse und auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen eingegangen.

3.5.1. Reaktionsmechanismen

Wie oben erwähnt ändert sich unter nahkritischen Bedingungen das Lösungsmittelverhalten von Wasser. Die Abnahme der Polarität von Wasser mit steigender Temperatur führt zu einer Defunktionalisierung der Biomasse. Diesbezüglich werden Dehydratisierung, Hydrolyse, Decarbonylierung, Decarboxylierung, Polyreaktionen und Aromatisierungsreaktionen während der HTC beobachtet, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll. Allerdings laufen diese Reaktionen in der Praxis häufig parallel ab, sodass die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs einzelner Reaktionschritte nur sehr schwer möglich ist.

- **Dehydratisierung**

Der Verlust von Wasser aus Biomassen wird als Dehydratisierung bezeichnet und kann u.a. auf die Eliminierung von Hydroxygruppen zurückgeführt werden [Ter 1952]. Alkoholische Hydroxylgruppen eliminieren ab 200 °C.

- **Hydrolyse**

Die Zersetzung von Biomasse in kleinere Bausteine mit Hilfe von Wasser wird als Hydrolyse bezeichnet. Vor allem Ether- und Esterbindungen, welche die makroskopische Struktur von Biomasse bestimmen, werden dabei gebrochen. Die Hydrolyse ist eine sehr schnelle Reaktion, die bereits bei Raumtemperatur stattfindet. Dabei bilden sich kleine Moleküle, wie Ameisensäure, Formaldehyd oder Methanol, die in Wasser gut löslich sind.

Bei der Hydrolyse realer Biomasse können sich auch kleinere Fragmente, wie Monolignole aus Lignin oder Einfachzucker aus Cellulose bilden, welche dann selbst weiter zersetzt werden [Fun 2010].

- **Decarbonylierung**

Das Produkt einer Decarbonylierung einer Carbonylgruppe ist Kohlenmonoxid, welches über die Wassergas-Shiftreaktion (vgl. Gleichung 3.3) weiter zu CO₂ und H₂ reagiert. Die Lage des Gleichgewichts ist hierbei von den jeweiligen Reaktionsparametern abhängig.

- **Decarboxylierung**

Des Weiteren können bereits hydrolysierte Ester und Carbonsäurefunktionalitäten zu CO₂ decarboxylieren [Pet 2008]. Durch die Fragmentierung können sich kleine, hochreaktive Intermediate bilden, welche in über Polyreaktionen weiter reagieren können.

- **Polyreaktionen**

Diese Intermediate können entweder radikalisch [Lew 1997] oder durch Polyaddition oder -Kondensationsreaktionen wie der Aldolkondensation zu Makromolekülen reagieren [Bac 2009].

Mit fortschreitender Reaktionsdauer bilden sich vorwiegend aromatische Strukturen aus, welche prinzipiell in drei Raumrichtungen erfolgen kann. Diese Strukturen sind unter hydrothermalen Bedingungen stabil, sodass sich die Grundstruktur der HTC-Kohle ausbildet [Bac 2009].

3.5.2. Reaktionswärme

Schon Bergius äußerte die Vermutung, dass die HTC prinzipiell ein exothermer Prozess sei. Er schätzte die Reaktionswärme in Bereichen von $-1,8 \text{ kJ g}^{-1}_{\text{Biomasse}}$ für die Carbonisierung von Cellulose ab [Ber 1913]. Die Reaktionswärme wurde in der Literatur bereits ausführlich für verschiedene Biomassen bestimmt. Anhand von Massenbilanzen schätzten Könneke *et al.* die Reaktionswärme für Braunkohle ab. Hierbei blieben die flüssige- und gasförmige Phase allerdings unberücksichtigt [Kön 1955]. Ähnliche Verfahren wurde von Richards *et al.* für diverse reale Biomassen [Ric 2010] und von Terres *et al.* für Torf angewendet [Ter 1952]. Funke *et al.* bestimmten die Reaktionswärme der Carbonisierung von Cellulose mittels Differenzkalorimetrie [Fun 2011]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.: Zusammenfassung von in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen für die Bestimmung der Reaktionswärme der hydrothermalen Carbonisierung

Edukt	Temperatur / °C	$\Delta_R H / \text{kJ g}^{-1}_{\text{Biomasse}}$	Literatur
Cellulose	310	-1,8	[Ber 1913]
Glucose		-5,8	[Tit 2007]
Torf	280-300	-1,7 bis -3,4	[Ter 1952]
Braunkohle	165-310	0 bis -2,1	[Kön 1955]
div. Biomassen	180	-0,8 bis -3,6	[Ric 2010]
Cellulose	260	-1,8	[Fun 2011]

Die gezeigten Ergebnisse bestätigen die von Bergius getroffene Annahme, dass es sich bei der HTC um eine exotherme Reaktion handelt. Bis auf die von Funke veröffentlichten Ergebnisse, sind alle Abschätzungen mithilfe von Massenbilanzen generiert worden. Funke hat gezeigt, dass die Messung der Enthalpie mithilfe einer Differenzkalorimetrie prinzipiell möglich ist [Fun 2011].

3.5.3. Einfluss des Biomasse-Wasser-Verhältnisses

Auch das Verhältnis von Biomasse zu Prozesswasser spielt reaktionstechnisch eine bedeutende Rolle und wird in der Literatur noch kontrovers diskutiert. Ein niedriger Anteil an Biomasse führt lediglich zu einer Hydrolyse der Biomasse, wobei Polyreaktionen nicht beobachtet wird. Da bei einer Polykondensation Wasser gebildet wird, sollte eine geringe Konzentration Prozesswasser diese Polyreaktion thermodynamisch begünstigen.

Allerdings ist das Lösungsverhalten von Biomasse bzw. dessen Fragmenten mit steigendem Massenanteil schlechter, wodurch neben einer kinetischen Limitierung zusätzlich eine Transportlimitierung in die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit eingeht. Für Biomassen, welche lediglich unvollständig von Wasser bedeckt sind, werden pyrolytische Nebenreaktionen beobachtet [Has 2007].

3.5.4. Einfluss der Temperatur

Bergius et al. stellten fest, dass Biomasse ab einer Temperatur von 170 °C hydrothermal carbonisiert und ging davon aus, dass Temperatur und Verweilzeit austauschbare Größen seien [Ber 1913]. Kreulen et al. beobachtete allerdings, dass die Temperatur einen Haupteinfluss auf die Qualität der Kohle hat [Kre 1962]. Im Allgemeinen spielt hierbei die Löslichkeit der entsprechenden Biomasse bei der jeweiligen Temperatur eine bedeutende Rolle. Ist eine Biomasse unter den gegebenen hydrothermalen Bedingungen nur bedingt löslich so liegen in der Regel transportkontrollierte Reaktionen vor, wodurch eine Temperaturerhöhung nicht zu einer Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Der Einfluss der Temperatur ist somit von vielen Faktoren, wie z.B Biomasse/Prozesswasser-Verhältnis und/oder von der Art der Biomasse abhängig.

3.5.5. Einfluss der Zeit

Eine große Herausforderung bei der Erforschung der HTC ist die Tatsache, dass eine Vielzahl von Reaktionen stattfinden, welche sich untereinander auf verschiedene Weisen gegenseitig beeinflussen. Somit ist die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts nicht trivial, da dieser von Art und Herkunft der Biomasse beeinflusst wird. In der Literatur werden Reaktionen mit Reaktionszeiten zwischen 1 und 96 Stunden bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen veröffentlicht. Mit der Zeit steigt der Kohlenstoffanteil und somit die Qualität der Kohle. Die Entscheidung, wann eine Reaktion beendet ist, kann nicht einheitlich definiert werden. Allerdings zeigen auch unvollständig carbonisierte HTC-Kohlen einen deutlich erhöhten Brennwert gegenüber ihrer Ausgangsbiomasse, sodass das Ende der Reaktion nicht vom Erreichen einer bestimmten Kohlequalität, sondern von der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens abhängt.

Um diesen optimalen Betriebspunkt zu finden, wird eine Formalkinetik vorgestellt (vgl. Abschnitt 7). Des Weiteren wird in Abschnitt 5.1.4 der Einfluss der Reaktionszeit auf die HTC von Vanillin beschrieben.

3.5.6. Einfluss von Katalysatoren

Katalysatoren beeinflussen nicht die Lage des Gleichgewichtes einer chemischen Reaktion, sondern senken die Aktivierungsenergie der Reaktion. Aus diesem Grund spielen Katalysatoren auch bei der Hydrothermalen Carbonisierung eine bedeutende Rolle. Berl et al. beschrieben den Einfluss von Säuren und Basen auf die HTC schon im Jahre 1932 [Ber 1932]. So zeigten Funke et al., dass die Anwesenheit von Säure eine Beschleunigung der Carbonisierung nach sich zieht [Fun 2010]. Die o.g. Reaktionen wie Hydrolyse, Dehydratisierung und Decarboxylierung werden durch Zugabe von Säure beschleunigt. Der Einfluss auf die Polyreaktion ist allerdings weitestgehend unbekannt.

Während der HTC entstehen organische Säuren wie z.B. Kohlensäure oder Essigsäure, die wiederum den pH-Wert der wässrigen Phase senken, sodass die ablaufenden Reaktionen hinreichend autokatalysiert sind.

Ein Vergleich der HTC-Kohlen zeigt aber, dass Kohle aus sauer katalysierten Prozessen ein wesentlich höheres Porenvolumen und mehr polare Oberflächengruppen besitzt, wodurch die Kohle insgesamt hydrophiler wird. Die Zugabe von Laugen führt dazu, dass keine Kohle, sondern bitumenähnlicher Teer gebildet wird [Tit 2007].

3.5.7. Einfluss von Phenol

Von Lin et al. wurde der Einfluss von Phenol auf die HTC einer Lignin-Modellkomponente untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass keine Carbonisierung stattfindet [Lin 2001a, Lin 2001b, Lin 2004]. Stattdessen wurde die Bildung eines leicht in organischen Lösungsmitteln löslichen Produkts beobachtet, wobei festgestellt werden konnte, dass es sich dabei um Glucopyranosidphenol und dessen Folgeprodukt handelt. Abbildung 3.16 zeigt die Reaktion von Cellulose mit Phenol unter hydrothermalen Bedingungen.

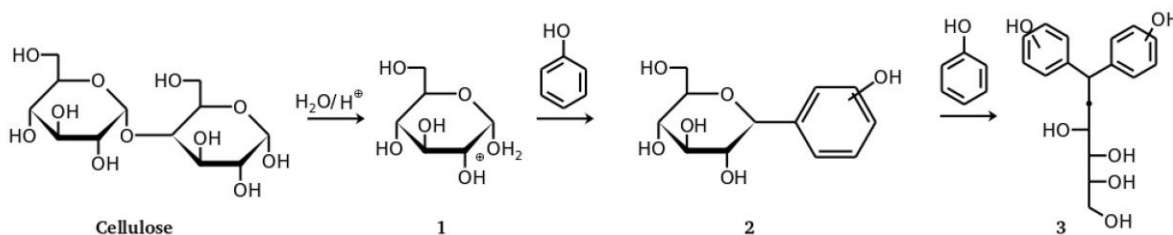


Abbildung 3.16.: Reaktion von Cellulose mit Phenol unter hydrothermalen Bedingungen [Lin 2004].

Im ersten Schritt wird die glycosidische Bindung hydrolytisch gespalten. Unter Bildung eines Carbeniumions am anomeren Kohlenstoff wird Wasser abgespalten (1), woraufhin eine nucleophile Substitution an Phenol (2) zu Glucopyranosylphenol erfolgt. Ein zweites Phenolmolekül kann durch die Spaltung der endocyclischen Sauerstoff-Bindung substituiert werden (3).

Ähnliche Ergebnisse erzielten Okuda *et al.*, die die Reaktion von Lignin in Wasser-Phenol-Mischungen untersuchten [Oku 2004].

Damit konnte bewiesen werden, dass Phenol als Abfangreagenz für die hydrothermale Polyreaktion fungieren kann. Die gezeigte Reaktion liefert allerdings auch wichtige Hinweise für die eigentliche Polyreaktion. In Abschnitt 5.2 werden diese Beobachtungen auf das System Vanillin/Phenol übertragen, um so die ablaufenden Polyreaktionen während der HTC von Vanillin zu ermitteln.

3.6. Identifikation von Oberflächenfunktionalitäten

Der Begriff Kohle fasst viele chemische Strukturen mit einem hohen Kohlenstoffgehalt zusammen. Allerdings existiert keine international einheitliche Kategorisierung von Kohle. Eine Einteilung der Kohlearten kann nach dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen erfolgen. Des Weiteren werden verschiedene Kohlen meist über ihre elementare Zusammensetzung in unterschiedliche Kategorien unterteilt. Dieser Zusammenhang ist in Tabelle 3.4 gezeigt.

Tabelle 3.4.: Verschiedene Kohlearten und dessen Eigenschaften [Fra 1977].

Name	Wassergehalt d. Rohkohle / % g g ⁻¹	Flüchtige Bestandteile / % g g ⁻¹	C-Gehalt / % g g ⁻¹	H-Gehalt / % g g ⁻¹	O-Gehalt / % g g ⁻¹	Heizwert / MJ kg ⁻¹
Braunkohle	45-60	60-43	65-75	8,0-5,5	30-12	<25-28
Flammkohle	4-7	45-40	75-81	6,6-5,8	>9,8	>32
Gasflammk.	3-6	40-35	81-85	5,8-5,6	9,8-7,3	33,0-34,2
Gaskohle	3-5	35-28	85-87,5	5,6-5,0	7,3-4,5	33,9-34,8
Fettkohle	2-4	28-19	87,5-89,5	5,0-4,5	4,5-3,2	4,5-35,6
Esskohle	2-4	19-14	89,5-90,5	4,5-4,0	3,2-2,8	35,2-35,5
Magerkohle	1-3	14-12	90,5-91,5	4,0-3,75	2,8-2,5	35,2-35,5
Anthrazit	<2	<12	>91,5	<3,75	<2,0	35,0-35,3

Der Sauerstoff kann dabei in verschiedenen Formen in und auf der Oberfläche der jeweiligen Kohle vorliegen. In Abbildung 3.17 ist ein Kohlegerüst mit verschiedenen Oberflächenfunktionalitäten gezeigt.

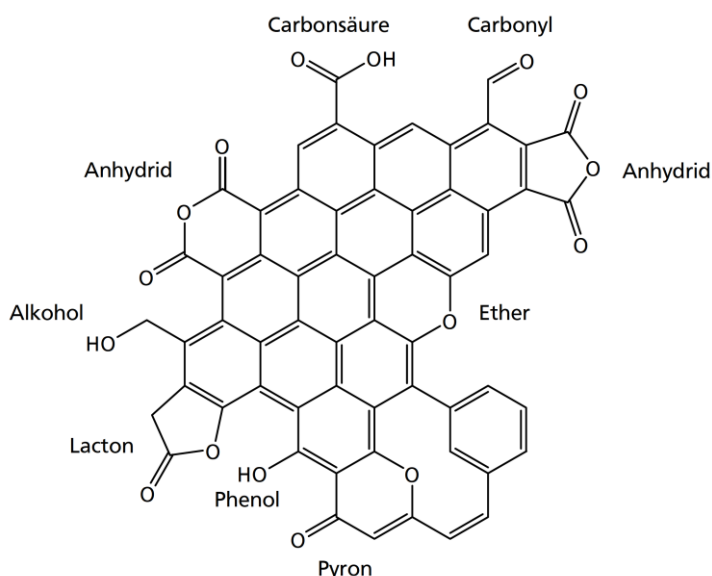


Abbildung 3.17.: Ausschnitt eines Kohlegerüsts mit verschiedenen Oberflächenfunktionalitäten [Koh 2010b].

Neben den Oberflächenfunktionalitäten sind außerdem verschiedene Etherbrücken innerhalb des Kohlegerüsts zu erkennen. Durch verschiedene apparative Methoden können Kohlen durch die genannten Funktionalitäten charakterisiert und identifiziert werden. Auf diese Methoden wird im Folgenden eingegangen. Dafür soll die Tabelle 3.5, in der Oberflächenfunktionalitäten mit den jeweiligen pH-Werten und Zersetzungstemperaturen in Zusammenhang gebracht werden, angeführt werden.

Tabelle 3.5.: Charakteristische Größen funktioneller Gruppen auf kohlenstoffbasierten Materialien.

Oberflächen-funktionalität	Wässrige Suspension	Zersetzung-temperatur / °C	Zersetzungs-gase	Literatur
Carbonsäure	Stark sauer	100 – 250	CO ₂	[Zhu 1994, Zie 1996]
Anhydrid	Stark sauer	350 – 450	CO / CO ₂	[Zie 1996, Hay 2000]
Phenol	Sauer	600 – 700	CO	[Zie 1996, Kun 2008]
Carbonyl	Schwach sauer	370 – 900	CO	[Sur 1993, Hay 2000]
Lacton	Schwach sauer	350 – 600	CO ₂	[Zie 1996, Hay 2000]
Pyron	Basisch	> 900	CO	[Zie 1996, Hay 2000]

Titration nach Böhm

Da die verschiedenen Funktionalitäten einen unterschiedlichen und jeweils spezifischen pH-Wert besitzen, können diese durch Neutralisationstitation quantifiziert werden [Boe 2002]. Als Titer zur Quantifizierung von sauren Funktionalitäten (Anhydrid,- Carboxyl,-Lacton- und Phenolgruppen) dienen Basen wie NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ oder auch C₂H₅ONa. Mit HCl lassen sich basische Funktionalitäten quantifizieren. Allerdings können mit dieser Methode nicht alle Oberflächengruppen erfasst werden, da sich diese in zu kleinen Poren befinden können oder Oberflächenfunktionalitäten wie Phenole oder Carbonyle nicht mit den Alkalilösungen reagieren.

Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (XPS) basiert auf der Ermittlung der Bindungsenergie eines emittierten Elektrons. Die Bindungsenergie ist abhängig von Atomart und chemischer Umgebung. Die erhaltenen Spektren müssen entfaltet werden, da die Bindungsenergien der jeweiligen Funktionalitäten im Vergleich zur jeweiligen Halbwertsbreite der Peaks nur geringe Unterschiede aufweisen. Anhand von XPS-Experimenten kann die Oberflächenkonzentration verschiedener Funktionalitäten abgeschätzt werden. Durch eine Derivatisierung verschiedener Oberflächengruppen mit fluorhaltigen Substanzen, konnte eine Quantifizierung der Funktionalitäten durchgeführt werden. So zeigten Langley et al., dass durch den Zusatz von Trifluoressigsäure Hydroxylgruppen zu Estergruppen umgesetzt werden [Lan 2006]. In Abbildung 3.18 sind die XPS-Spektren vor und nach der Reaktion gezeigt.

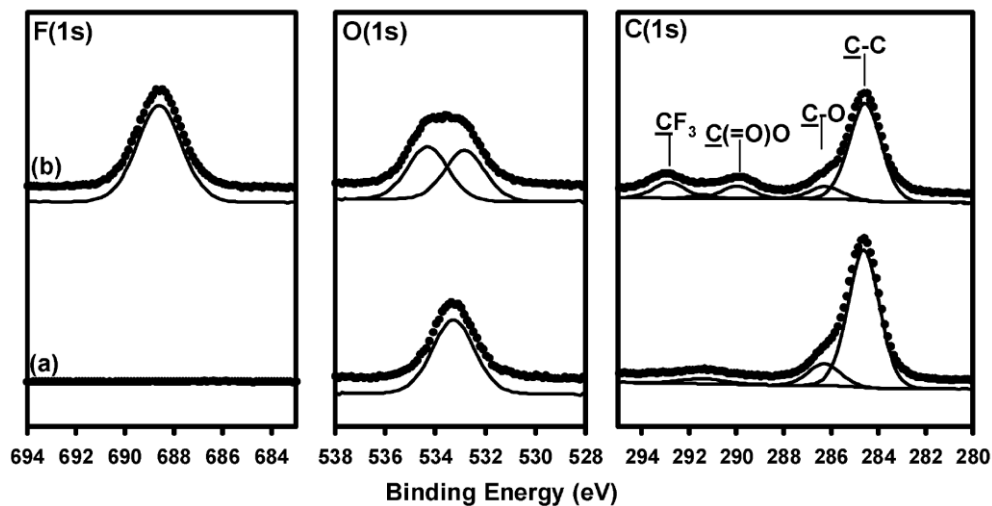


Abbildung 3.18.: XPS-Messungen vor (a) und nach (b) der Behandlung von Trifluoressigsäure [Lan 2006]

Temperaturprogrammierte Desorption

Die *Temperaturprogrammierte Desorption* beruht auf der Tatsache, dass sich verschiedene Oberflächenfunktionalitäten bei unterschiedlichen Temperaturen zu CO bzw. CO₂ zersetzen und so von der Oberfläche desorbieren. Setzt man die Probe einer konstanten Temperaturerhöhung (meist 10 K min⁻¹) aus und detektiert die dabei entstehenden Desorptionsprodukte, so können die Oberflächenfunktionalitäten identifiziert und anhand der Menge an CO bzw. CO₂ quantifiziert werden. Abbildung 3.19 zeigt eine schematische Darstellung der TPD.

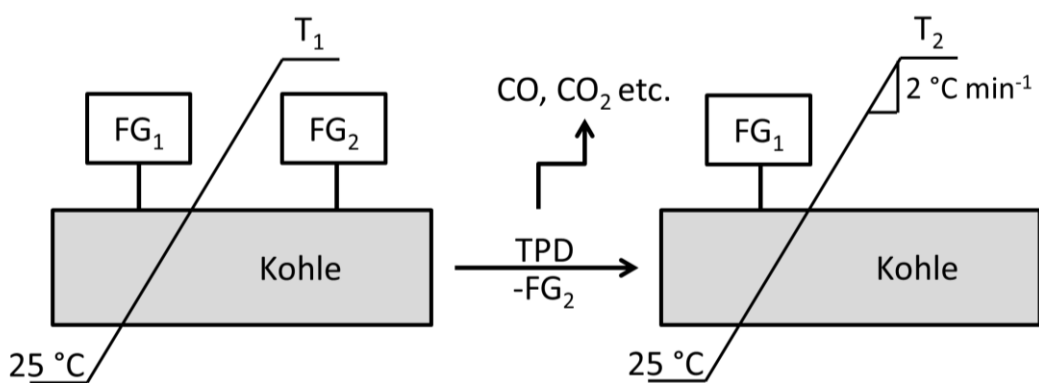


Abbildung 3.19.: Schematische Darstellung der temperaturprogrammierten Desorption.

Auf diese Weise können im Gegensatz zur Titration alle Arten an Oberflächenfunktionalitäten identifiziert werden. Allerdings desorbieren einige Funktionalitäten in ähnlichen

Temperaturbereichen, was zu Überlappungen der Signale der jeweiligen Desorptionsprodukte führen kann.

Infrarot-Spektroskopie

In der Literatur wurden kohlenstoffbasierende Materialien mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht, wobei lediglich eine Identifikation der Oberflächengruppen und keine Quantifizierung erfolgte [Zaw 1989, Gom 1999, Dom 2002]. In aktuelleren Veröffentlichungen wurde dann eine Quantifizierung von Carbonsäurefunktionalitäten durchgeführt, indem der Probenpressling mit der IR-inaktiven Substanz KBr vermischt wurde. Die Banden im Bereich von $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ wurden dazu mit Gauß-Funktionen angepasst. Eine absolute Carbonsäurekonzentration konnte dabei über eine Kalibrierung mit unterschiedlicher KBr-Verdünnung im Pressling realisiert werden [Gen 2009]. Nachteilig bei dieser Methode ist allerdings die Tatsache, dass aufgrund der hohen Energieabsorption von Kohlen nur KBr-Presslinge oder Nujol-Verreibungen verwendet werden können. Des Weiteren können keine In-situ-Untersuchungen durchgeführt werden.

Eine besondere Art der IR-Spektroskopie ist die *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy* (DRIFTS). Hier ist eine Untersuchung ohne Ausübung von Druck auf die Probe möglich. Des Weiteren müssen die Proben nicht mit IR-inaktiven Substanzen verdünnt werden. Ein weiterer Vorteil der DRIFT-Spektroskopie gegenüber der IR-Spektroskopie an Festkörpern ist die Tatsache, dass in-situ-Spektren aufgenommen werden können. In der Literatur wurden mittels DRIFT-Spektroskopie kohlenstoffbasierte Substrate untersucht [Fan 1993, Mel 1991, Dan 1998]. Die Bandenzuordnung erfolgte auf der Basis der IR-Absorptionsbanden funktioneller Gruppen in organischen Molekülen und ist in Tabelle 3.6.: zusammengefasst.

Tabelle 3.6.: Bandenzuordnung verschiedener Oberflächengruppen.

Oberflächengruppe	Bandenlage / cm^{-1}		Literatur
-OH, freie OH		2100-3550	[Mel 1991, Zie 1996]
C-H	720 – 1500	2800- 3000	[Dan 1998, Hes 1995]
Anhydrid	980 – 1300	1740 – 1800	[Fan 1993, Mel 1991]
Carbonsäure	1120 – 1200	1665 – 1760	[Fan 1993, Zhu 1994]
Lacton	1160 – 1370	1675 – 1790	[Fan 1993, Zhu 1994]
Chinon		1550 – 1680	[Fan 1993, Zie 1996]
C=C		1585 – 1620	[Fan 1993, Mel 1991]
Phenol-OH	1160 - 1200	2500 – 3620	[Fan 1993]
Phenol C-OH	1000 – 1220		[Fan 1993, Mor 1997]
Alkohol	1049 - 1276	3200 – 3640	[Fan 1993, Mor 1997]
C-O (Ether)	1000 – 1300		[Fan 1993, Zhu 1994]

Ein Nachteil der DRIFT-Spektroskopie stellt die Überlagerung verschiedener Banden im Spektrum dar. So können z.B. Carbonsäurebanden mit Anhydridbanden überlappen und im Spektrum als eine Bande mit großer Halbwertsbreite auftauchen.

Um eine detaillierte Zuordnung der jeweiligen Banden im DRIFT-Spektrum zu erhalten sind somit weitere Untersuchungen nötig. Eine Möglichkeit ist die Kombination von TPD- und DRIFTS-Experimenten.

TPD/DRIFTS-Kombination

Die Kombination von TPD- und DRIFTS-Experimenten ermöglicht die Zuordnung der verschiedenen Banden im DRIFT-Spektrum zu den jeweiligen funktionellen Gruppen. Die Vorgehensweise wurde bereits in Arbeiten von Kohl et al. und Figueiredo et al. angewendet (vgl. Abb. 4) [Kohl 2010, Fig 1999]. Abbildung 3.20 zeigt eine schematische Darstellung der TPD/DRIFTS-Kombination.

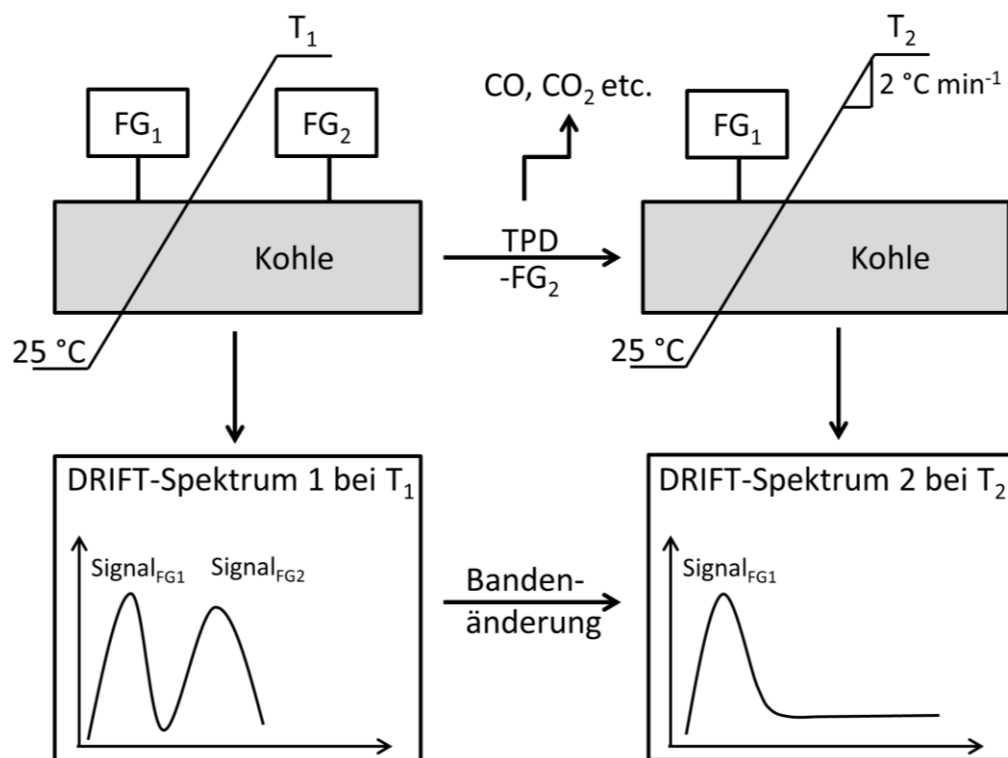


Abbildung 3.20.: Schematische Darstellung der TPD/DRIFTS-Kombination. Durch die Desorption der Funktionellen Gruppen (FG₂) während der TPD-Experimente ist eine Abnahme der entsprechenden Banden im DRIFT-Spektrum zu beobachten.

Durch die jeweilige Temperaturbehandlung bei den TPD-Experimenten, desorbieren verschiedene Oberflächenfunktionalitäten in Abhängigkeit von der Temperatur (s.o.). Die Identifikation der desorbierten Oberflächenspezies kann über die im Abgasstrom auftretend Desorptionsprodukte erfolgen, welche z.B. mittels gekoppeltem Massenspektrometer detektiert werden können. Anschließend wird jeweils ein DRIFT-Spektrum aufgenommen, bei dem eine Änderung der für die desorbierte Oberflächenfunktionalität spezifische Bande zu beobachten ist.

In der Literatur wurde dieses Vorgehen bereits durchgeführt. So untersuchte Zhuang et al. auf diese Weise die bei der Vergasung von Kohlenstoff entstehenden Oberflächenoxigenate. Dabei konnte mit zunehmender Vergasungsdauer ein Zuwachs der Banden bei 1250 cm^{-1} (Ethergruppen), 1610 cm^{-1} (Carbonylgruppen) und 1770 cm^{-1} (Anhydrid- und Lactongruppen) beobachtet werden. Des Weiteren lag der CO-Gehalt im Abgasstrom der TPD um ein vielfaches über dem CO₂-Gehalt. Daraus wurde gefolgert, dass hauptsächlich Carbonyl- und Etherfunktionalitäten vorlagen. Die Anwesenheit von Anhydrid- und Lactongruppen wurde mit XPS-Experimenten bestätigt [Zhu 1994].

Figueiredo et al. modifizierten Aktivkohle durch thermische Behandlung und mittels verschiedener gasförmiger und flüssiger Substanzen. Dabei wurden unterschiedliche CO- und CO₂-Profile während der TPD-Experimente aufgenommen. Sie folgerten eine vermehrte Bildung von Carbonsäuren während der Flüssigphasenoxidation, wobei während der Gasphasenoxidation hauptsächlich Phenole, Anhydride, Lactone und Carbonyle gebildet werden. Anhand der aufgenommenen DRIFT-Spektren lässt sich die unterschiedliche Oberflächenfunktionalisierung erkennen (vgl. Abbildung 3.21).

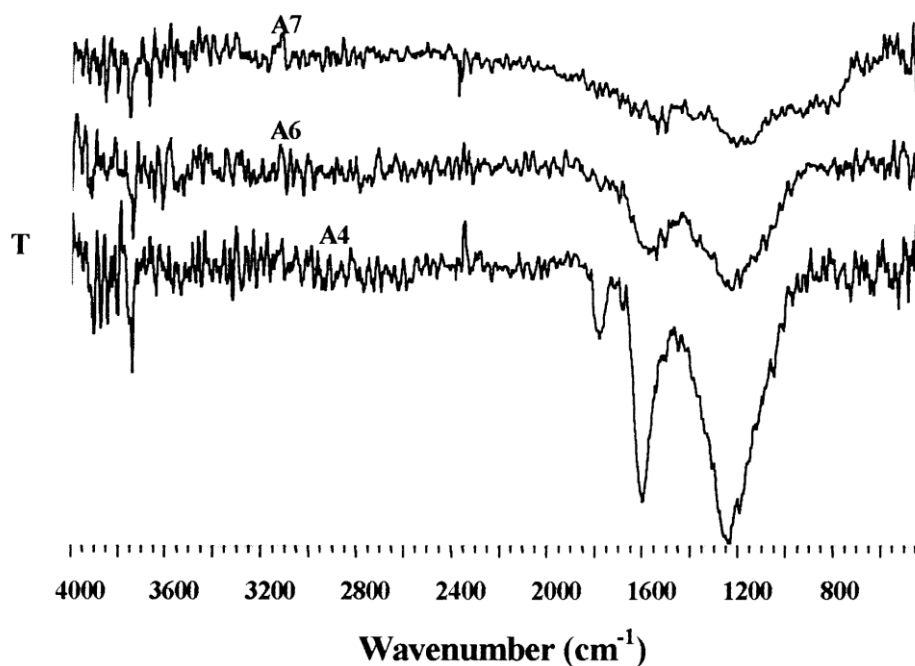


Abbildung 3.21.: DRIFT-Spektren einer oxidativ modifizierten Aktivkohle (5 % O₂, 10 h bei 698 K) vor (A4) und nach einer TPD (N₂ als Inertgasstrom) bis zu unterschiedlichen Endtemperaturen 600 K (A6) und 750 K (A7) [Fig 1999].

Die im Spektrum (A4) drei Banden werden den C=O-Schwingungen von Lactonen und Anhydriden (1750 cm⁻¹), Chinonen (1600 cm⁻¹) und C-O-Schwingungen in Ethern, Phenolen, Anhydriden und Lactonen (1250 cm⁻¹) zugeordnet. Durch die thermische Behandlung verschwindet die Bande bei 1750 cm⁻¹. Auch die anderen Banden zeigen eine starke Abnahme. Durch eine detaillierte Auswertung der CO- und CO₂-Profile konnten festgestellt werden, dass Anhydride bei 811 K, Lactone bei 929 K, Phenole bei 904 K und Carbonyle bzw. Chinone bei 1107 K desorbieren. Diese Beobachtungen konnten durch Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der jeweiligen Kohle bestätigt werden [Fig 1999].

4. Experimentelles

Die durchgeführten Experimente und die verwendeten Apparaturen werden in diesem Abschnitt erläutert. Da bei hydrothermalen Umsetzungen neben einem Feststoff auch eine flüssige- und eine Gasphase entstehen, werden diese Phasen zunächst quantitativ voneinander getrennt. Um möglichst viele Informationen zu erlangen, wurden diese Phasen separat untersucht. Abbildung 4.1 zeigt die durchgeführten Untersuchungsmethoden.

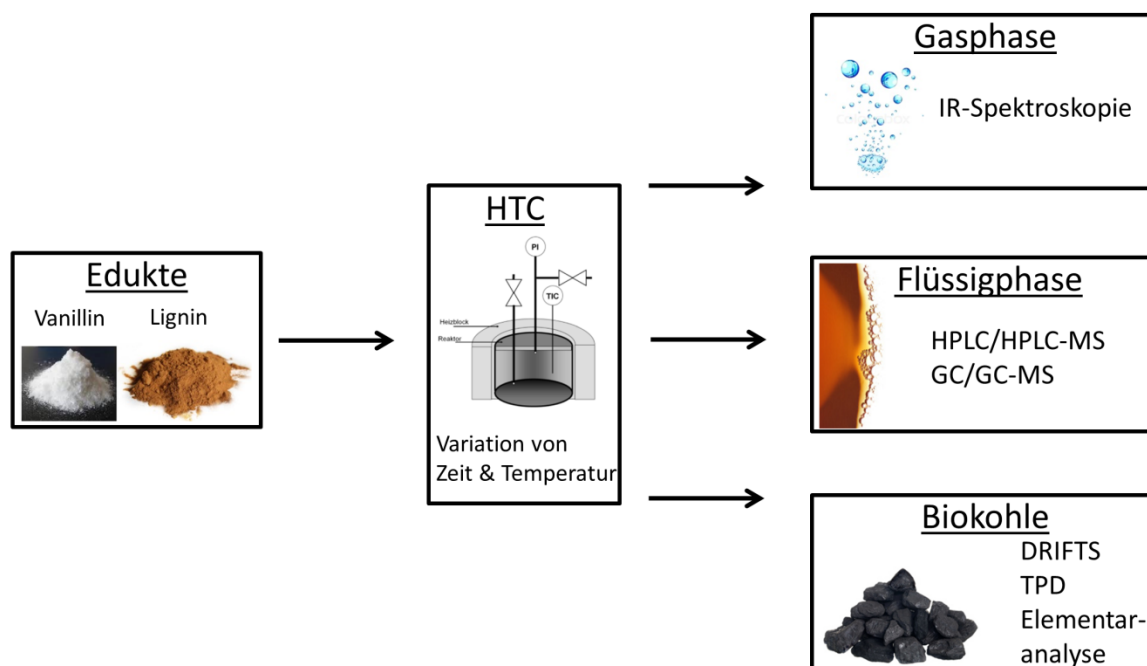


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der durchgeführten Experimente und die entsprechenden Analysemethoden der jeweiligen Phasen.

4.1. Reaktorsystem

Ein Edelstahl-Autoklav aus austenitischem Edelstahl 1.4571 (X6CrNiMoTi-17-12-2) mit einem Reaktionsvolumen von 40 mL, bestehend aus einem druckfestem Unterteil und einem Deckel, dient als Reaktor. Als Dichtmaterial wurde ein Teflonring verwendet. Am Deckel befinden sich Anschlüsse für ein Manometer, ein Thermoelement (Typ K) und Gasein- und Auslass. Um den Reaktor mit Inertgas zu spülen, taucht der Gaseinlass in die Reaktionslösung. Ein Aluminiummantel, in den 4 Heizpatronen mit einer Leistung von je 400 W eingelassen sind, dient als Heizmedium. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Thermoregler (*Eurotherm Regler Typ 808* oder *Laborregler LTR 2500*). Um eine homogene Durchmischung zu gewährleisten, wird ein Magnetrührstäbchen, welches sich im Reaktorinneren befindet, mit

einem Magnetrührer betrieben. Abbildung 4.2 zeigt ein Foto und eine schematische Darstellung des Reaktors.

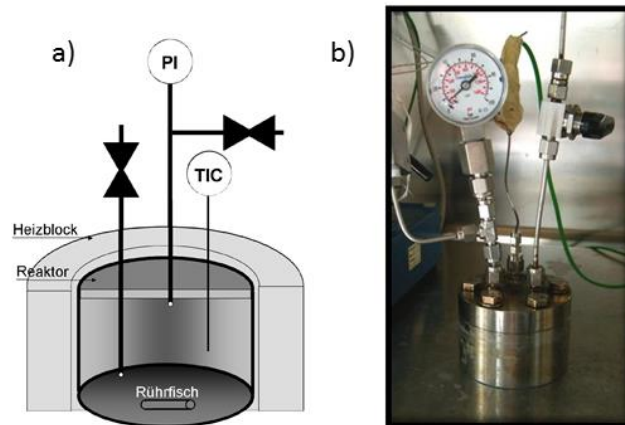


Abbildung 4.2.: Darstellung des Reaktorsystems. a) Schematische Darstellung eines Autoklaven. b) Foto eines der verwendeten 40 mL Autoklaven.

Der Reaktor wird jeweils mit 3 g der jeweiligen Biomasse befüllt und anschließend auf 30 g mit destilliertem Wasser aufgefüllt, sodass ein Massenanteil von 10 % (g g^{-1}) an Biomasse erreicht wird. Anschließend wird der Reaktor mindestens 20 Minuten mit Helium gespült. Dies dient zur Entfernung von im Wasser gelöstem Sauerstoff.

Anschließend wird der Reaktor in den vorgeheizten Aluminiummantel gestellt. Die Kontrolle der Reaktionstemperatur wird über das Thermoelement in der Reaktionslösung gewährleistet. Der Reaktor wird nun für die entsprechende Reaktionszeit im Mantel belassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Reaktor in einem Wasserbad abgeschreckt.

Für die Untersuchung des Konzentrationsverlaufs wurden Autoklaven mit einem Reaktionsvolumen von 4 mL eingesetzt. Diese Reaktoren werden mit 300 mg der jeweiligen Biomasse befüllt und auf 3 g mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Anschließend werden die Reaktoren in vorgebohrte Löcher eines Aluminiumblocks gestellt, der ebenfalls mit 4 Heizpatronen zu je 750 W beheizt wird. Mit Hilfe dieses Versuchsaufbaus sind bis zu 12 Reaktionen unter den gleichen Bedingungen möglich. Abbildung 4.3 zeigt ein Foto und eine schematische Darstellung des Reaktors.

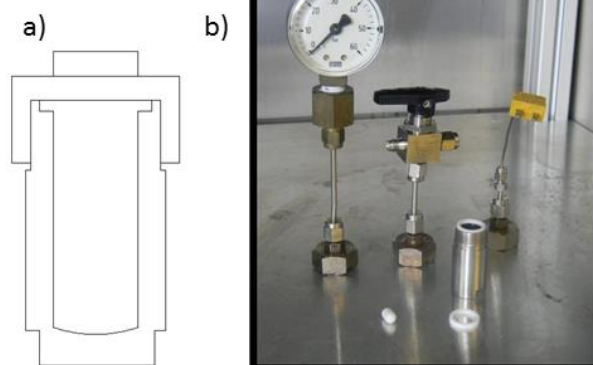


Abbildung 4.3.: Darstellung des Reaktorsystems. a) Schematische Darstellung eines 4 mL-Autoklaven. b) Foto eines der verwendeten 4 mL Autoklaven.

Nach Ablauf der Reaktionszeit werden auch diese Reaktoren in einem Wasserbad abgeschreckt, um die ablaufenden Reaktionen abubrechen. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu den 40 mL-Reaktoren.

Folgende Substanzen werden so unter Variation verschiedener Reaktionsparameter hydrothermal carbonisiert:

Zur Ermittlung der Feststoffänderung während der HTC

- Kinetik: Lignin bzw. Vanillin wurden bei 200 °C und dem entsprechenden Druck bei unterschiedlichen Reaktionszeiten carbonisiert. Dabei wurden jeweils 10 % (g g^{-1}) Feststoff in Wasser in 40 mL Autoklaven eingewogen.
- Temperaturabhängigkeit: Unter den gleichen Bedingungen wurde Lignin für 20 h und Vanillin für 96 h bei den Temperaturen 160, 180, 200, 220 °C carbonisiert.

Zur Ermittlung des Mechanismus der Kohlebildung bei der HTC von Vanillin

Tabelle 4.1.: Zur Ermittlung des Mechanismus der Kohlebildung bei der HTC von Vanillin durchgeführte Experimente.

Edukt	Reaktionszeit / h	Temperatur / °C	Reaktorvolumen / mL	w(Edukt in Wasser) / % (g g^{-1})
Benzylalkohol	48	200	4	10
Benzaldehyd	70	200	4	1
Benzoessäure	88	200	4	10
Phenol	72	200	4	1
Guajacol	70	200	4	1

4-Hydroxy-benzylalkohol	48	200	4	10
4-Hydroxybenzaldehyd	96	200	4	10
4-Hydroxybenzoesäure	88	200	4	10
Brenzcatechin	100	200	4	10
3,4-Dihydroxy-bezaldehyd	100	200	4	10
3,4-Dihydroxy-benzoesäure	100	200	4	10
4-Hydroxy-3-Methoxy-benzylalkohol	48	200	4	10
Vanillinsäure	70	200	4	1

Zur Ermittlung einer Formalkinetik

- Vanillin bei 200 °C für 96 h. Dabei wurden 10 % (g g⁻¹) Feststoff in Wasser in 4 mL Autoklaven eingewogen.
- Von Lignin wurden kinetische Untersuchungen bei 170, 180, 190, 200 und 210 °C durchgeführt. Dabei wurden 10 % (g g⁻¹) Feststoff in Wasser in 4 mL Autoklaven eingewogen.

Bei allen Experimenten wurde entweder das stickstoff- und schwefelfreie Lignin Protobind 1000 oder Vanillin der Firma Acros Organics mit einer Reinheit von 99 % (g g⁻¹) verwendet.

4.2. Diffuse Reflexions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie

Die *Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie*, kurz DRIFTS, ist eine spezielle Methode der IR-Spektroskopie. Hier wird im Gegensatz zu den gängigen IR-Messmethoden, bei denen im Allgemeinen die transmittierte Strahlung gemessen wird, die diffus reflektierte Strahlung, die durch das streuende Probenmaterial verursacht wird, gemessen. Bei der DRIFT-Spektroskopie wird ein IR-Strahl auf ein Probenmaterial geleitet, wodurch drei Arten von Reflexion auftreten. Diese drei Arten der Reflexion sind in Abbildung 4.4 gezeigt.

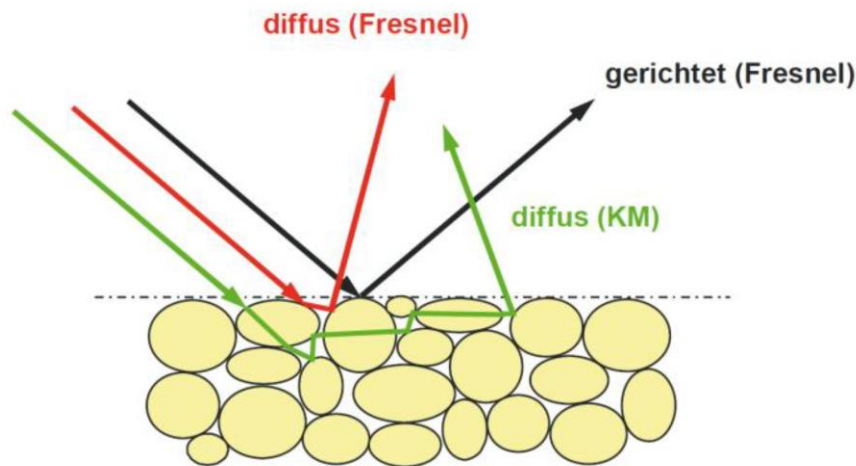


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der bei DRIFTS auftretenden Reflexionsarten [Dro 2008].

Bei der gerichteten Fresnelstreuung ist der Einfallswinkel genau so groß wie der Ausfallswinkel. Sie findet an den Grenzflächen des Probenmaterials statt, die parallel zur „makroskopischen“ Oberfläche der Probe liegen. Bei der diffusen Fresnelstreuung trifft der IR-Strahl auf eine Grenzfläche, die nicht parallel zur Oberfläche der Probe verläuft, weshalb der Strahl nach der Reflexion nochmals an einer anderen Oberfläche gestreut werden kann. Dadurch geht bei der diffusen Fresnelstreuung die Information über den Einfallswinkel verloren. Da die Strahlungsabsorptionen nur auf geringen Wechselwirkungen basieren, ist der Informationsgewinn aus der diffusen Fresnelstreuung weniger von Nutzen. Bei der diffusen Reflexion tritt der IR-Strahl in die Probenmatrix ein und wechselwirkt mit der Probe. Es kommt zu Reflexions,- Transmissions- und Absorptionsphänomenen. Der austretende Strahl wird anschließend detektiert [Dro 2008].

Durch geeignete Geometrie kann der reguläre Anteil der Fresnelstreuung ausgespart werden. Der diffuse Anteil der Fresnelstreuung kann durch die Verdünnung der Probe mit einem IR-inaktiven Material minimiert, jedoch nicht völlig ausgespart werden. Die diffuse Reflexion kann nun mit dem Kubelka-Munk-Modell, beschrieben werden.

Um DRIFTS-Messungen durchführen zu können, benötigt man neben einem konventionellen FTIR-Spektrometer ein spezielles DRIFTS-Zubehör, das in einem zusätzlichen externen Aufbau platziert wird. Als FTIR-Spektrometer dient das Modell Vertex 70 der Firma *Bruker*. Ein schematischer Aufbau dieses IR-Spektrometers mit zusätzlichem extern angeordnetem Zubehör ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

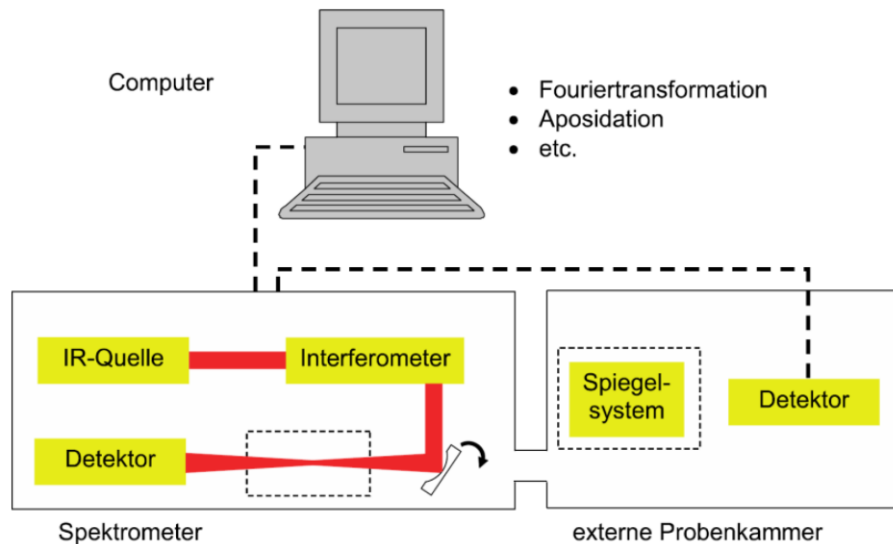


Abbildung 4.5.: Vereinfachtes Schema des Innenlebens eines FTIR-Spektrometers mit zusätzlichem, extern angeordnetem Zubehör [Dro 2008].

Bei dieser Art von Aufbau kann per Steuerung des Spiegels im Spektrometer der IR-Strahl wahlweise der internen oder der externen Probenkammer zugeführt werden. Es ist also möglich, mit dieser Art von Aufbau des Spektrometers sowohl IR-Spektren als auch DRIFTS-Spektren aufzunehmen.

Neben der eigentlichen Probe kann in der Reaktormesszelle auch die Referenzsubstanz (hier KBr) in einem zweiten Töpfchen auf dem Probenhalter platziert werden. Abbildung 4.6 zeigt die verwendete Reaktormesszelle.

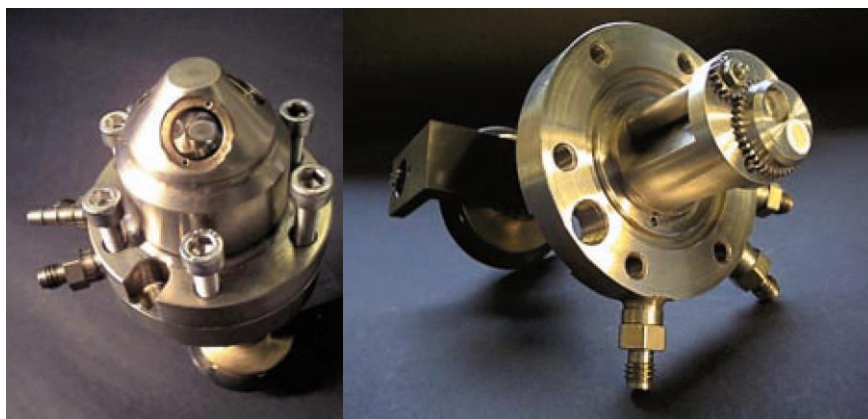


Abbildung 4.6.: Reaktormesszelle mit Haube (links); Unterbau mit Probenhalter (rechts).

Sie besteht aus einer VA-Stahlhaube mit drei IR-transparenten Fenstern. Die zwei Fenster, die der IR-Strahl passiert, sind aus Zink-Selenid gefertigt. Das dritte Fenster besteht aus Calciumfluorid, das ebenfalls IR-inaktiv ist. Die Haube kann mit dem Unterbau verschraubt werden, wodurch ein geschlossenes System entsteht. Der IR-Strahl trifft durch einen

Ellipsoidspiegel fokussiert auf die Probe, wobei diese auf einem Probenhalter zusammen mit der Referenzsubstanz gegeben ist. Mittels eines Schrittmotors ist eine Drehung des Probenhalters um 180° möglich, wodurch die Substanz, die sich im Strahlengang befindet, gewechselt werden kann. Unter dem Probenhalter befindet sich in der Reaktormesszelle ein Thermoelement vom Typ K, um die Temperatur in der Probenschüttung zu ermitteln. Diese wird durch eine Heizpatrone, die sich unter dem Probenhalter befindet beheizt. So kann gewährleistet werden, dass bei allen DRIFTS-Messungen ein und dieselbe Temperatur der Probe vorliegt (hier 25 °C).

Die Steuerung der Temperaturen von Heizpatronen und Heizbändern erfolgte über das Programm LabView. Auch die Volumenströme wurden mittels MFCs (Mass-Flow-Controler) der Firma Bronkhorst über das Programm LabView gesteuert. Als Schnittstelle zwischen den MFCs und LabView wurde das Programm FlowDDE verwendet. FlowDDE ist ein Dynamic Data Exchange (DDE)-Server, der eine Verbindung zwischen Windows-Anwendungen und den digitalen Instrumenten herstellt. FlowDDE ermöglicht über den FLOW-BUS eine prozessübergreifende Kommunikation zwischen LabView und den MFCs. Um die Temperaturen der Heizbänder vom Computer zu steuern, ist ebenfalls eine Schnittstelle nötig, die die Kommunikation zwischen LabView und den Temperaturreglern der Heizbänder ermöglicht. Dafür wurde das Programm TwinCat verwendet.

Die Steuerung des Spektrometers wurde vom Computer aus mit dem Programm OPUS® durchgeführt. Neben der Aufzeichnung der DRIFT-Spektren können somit auch die Einstellungen, wie u.a. Blendengrößen, Spiegeljustierungen, Messzeiten, Anzahl an Scans pro Messung bzw. Messdauer des Spektrometers gesteuert werden.

Alle DRIFT-Spektren wurden bei einer Temperatur von 25 °C und einem Stickstoffstrom von 100 mL min⁻¹ aufgenommen, nachdem die Messzelle 30 min gespült wurde. Dabei wurden die in Tabelle 4.2 zusammengestellten Optikparameter eingestellt.

Tabelle 4.2.: Optikparameter der DRIFTS-Messungen.

Parameter	DRIFTS-Messungen
Dauer der Messung	1000 Scans
Auflösung / cm ⁻¹	4
Messbereich / cm ⁻¹	5000-550
Apertur / mm	6
Spiegelgeschw. / kHz	10
Strahlenteiler	KBr

Im erhaltenen Spektrum ist der negative dekadische Logarithmus der Reflektivität ($-\lg R$ auf der Ordinate gegen die Wellenzahl auf der Abszisse aufgetragen. Die Reflektivität ergibt sich dabei aus der Differenz der Reflektivitäten von Probe und Referenz (vgl. Gleichung 4.1).

$$-\lg(R) = -\lg\left(\frac{Probe}{Referenz}\right) = -[\lg(Probe) - \lg(Referenz)] \quad (4.1)$$

Dekonvolution der DRIFT-Spektren

Hier wird näher auf die quantitative Auswertung der DRIFT-Spektren eingegangen. Aufgrund von Überlagerungen ist die Interpretation von DRIFTS-Banden oft schwierig. Mittels eines über Visual-Basics erstellten Programms für MS-Excel® erfolgt eine Dekonvolution der DRIFT-Spektren. Dabei wird das Spektrum mittels Gaußfunktionen abgebildet. Mit dem Solver von MS-Excel® kann das Fehlerquadrat des so erzeugten Spektrums minimiert werden.

Die entsprechenden Gaußfunktionen sind durch Gleichung 4.2 beschrieben. Dabei ist A die Fläche unter der Gaußfunktion, w die Halbwertsbreite der Funktion, $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl und $\tilde{\nu}_0$ das Peakzentrum.

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{w^2}\right) \quad (4.2)$$

Jede Gaußfunktion entspricht einer Bande. Das Spektrum ergibt sich dann aus der Summe der Funktionen, was in Gleichung 4.3 gezeigt ist.

$$y_{sim} = y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_n = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{w_i\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{o,i})^2}{w_i^2}\right) \quad (4.3)$$

Die dadurch erhaltenen Flächen, Wellenzahlen und Halbwertsbreiten jeder Lorentz- oder Gaußfunktion, können mit den Flächen, Wellenzahlen und Halbwertsbreiten anderer Spektren verglichen werden. Dadurch ist es möglich, quantitative Aussagen über Zu- bzw. Abnahme bestimmter Banden zu treffen.

Die Voraussetzung für eine solche Quantifizierung der Banden ist eine sinnvoll gewählte Basislinienkorrektur. Dabei ist der Anfangs- und Endpunkt der Korrekturgeraden so zu wählen, dass diese Punkte an keiner anwachsenden oder abfallenden Absorptionsbande liegen.

Die Anpassung des Spektrums erfolgt dabei über das Fehlerquadrat zum gemessenen DRIFT-Spektrum. Die Summe der Fehlerquadrate wird über den Solver von MS-Excel® minimiert. Dafür müssen neben den Startwerten auch Nebenbedingungen definiert werden, so zum Beispiel eine Einschränkung der Variation der Halbwertsbreite oder eine Einschränkung der Variation der Wellenzahl. In dieser Arbeit wurde bei allen Anpassungen eine Variation der Wellenzahl von $\Delta\nu = 12 \text{ cm}^{-1}$ zugelassen.

4.3. Temperaturprogrammierte Desorption

Die temperaturprogrammierten Desorptionen (kurz TPD) wurden an einem TG/DTA-Versuchsstand (Thermowaage STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch) mit gekoppeltem Massenspektrometer (OmniStar™ der Firma Pfeiffer Vacuum) durchgeführt. So ist neben einer TG/DTA-Messung eine simultane Analyse der Gaszusammensetzung möglich. Abbildung 4.7 zeigt den schematischen Aufbau dieser Messanordnung.

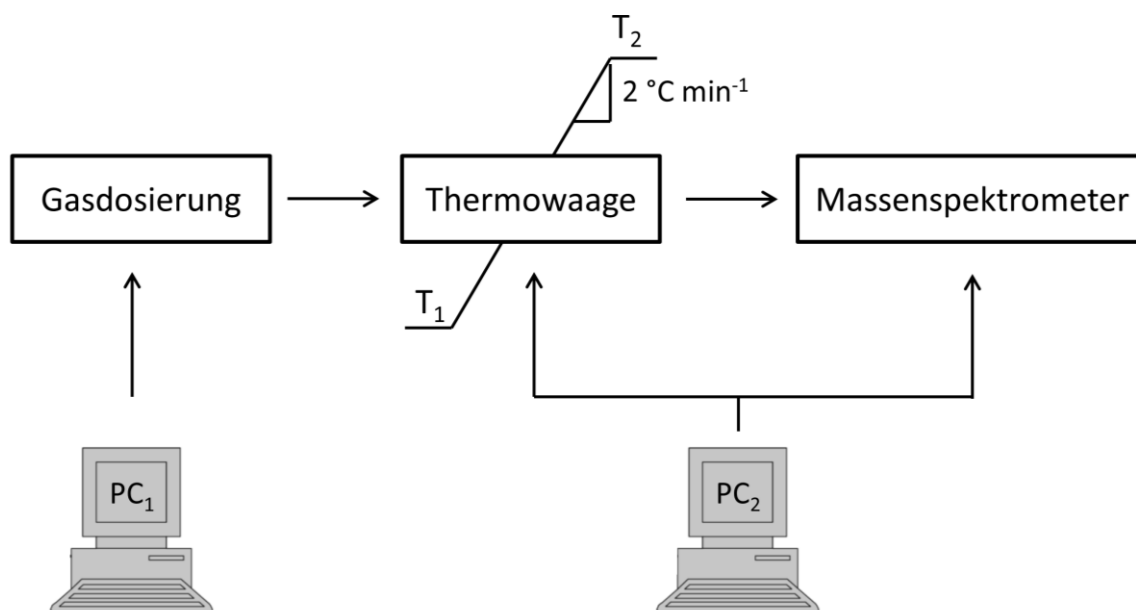


Abbildung 4.7.: Schematische Darstellung des TG/DTA-Versuchsstand mit gekoppeltem MS.

Des Weiteren ist vor der Thermowaage eine Gasversorgung mit Sättigersystem geschaltet. Die MFCs werden, wie bei der DRIFTS-Anlage, mittels der Software LabView der Firma *National Instruments* angesteuert. Die Thermowaage wird mit der Software Proteus und das MS mit der Software Quadstar gesteuert.

Zur Durchführung der Messung werden zwei Aluminiumoxidtiegel im Ofenraum der Waage platziert, wobei einer leer bleibt und der andere mit Probenmaterial bestückt wird. Zwei in den Tiegel eingelassene Thermoelemente erlauben eine Detektion der jeweiligen Temperatur.

Des Weiteren sind die Halterungen der Tiegel an die Thermowaage gekoppelt, wodurch die Masseänderung während des Temperaturprogramms bestimmt werden kann.

Zur Durchführung der TPD/DRIFTS-Kombinations-Experimente werden jeweils 70 mg Vanillin-Kohle bzw. 100 mg Lignin-Kohle vorgelegt. Das Temperaturprogramm wird dann bei einem Argonstrom von 100 mL min^{-1} durchgeführt.

4.4. Elementaranalyse

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Kohlen wurde der Anteil an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit einem CHN Analysator VarioEL III CHN der Firma *Alementar Analysesysteme GmbH* verwendet. Dazu werden jeweils ca. 2,5 mg der Probe in einen Zinntiegel gegeben. Anschließend wird die Probe bei $1000 - 1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ unter reiner Sauerstoffatmosphäre vollständig verbrannt. Dabei entstehen Kohlenstoffdioxid, Wasser und diverse Stickoxide. Mit Hilfe eines Heliumträrgasstromes werden die Gase durch ein Reduktionsrohr, welches mit Silberwolfe gefüllt ist geleitet. Dort werden die Stickoxide zu reinem Stickstoff reduziert. Anschließend werden die Gase mittels einer Absorptionssäule getrennt und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD, engl.: *thermal conductivity detector*) quantifiziert [Pfe 2011].

4.5. Infrarotspektroskopie

Zur Untersuchung der Gasphase stand ein Gasphasen-Infrarot-Spektrometer vom Typ Alpha der Firma *Bruker* zur Verfügung. Dabei wird im ersten Schritt die Gaszelle mit Stickstoff gespült, woraufhin ein Hintergrundspektrum von Stickstoff aufgenommen wird. Anschließend wird die Gasphase über ein an dem Reaktor angebrachtes Nadelventil in die Gasmesszelle geleitet. Dann wird das Probenspektrum aufgenommen. Analog zur DRIFT-Spektroskopie wird dann das Referenzspektrum vom Probenspektrum abgezogen. Die Auswertung wird ebenfalls mit der Software *OPUS* durchgeführt. In Tabelle 4.3 sind die einzelnen Optikparameter, mit denen die IR-Spektren der Gasphase aufgenommen wurden zusammengefasst.

Tabelle 4.3.: Optikparameter der IR-Zelle

Parameter	IR-Messungen
Dauer der Messung	100 Scans
Auflösung / cm^{-1}	4
Messbereich / cm^{-1}	5000-550

4.6. Chromatographie-Systeme

Zur Untersuchung der Flüssigphase wurden zwei verschiedene *High performance liquid chromatography* (HPLC)-Systeme genutzt. Zur Identifikation der Komponenten in der Flüssigphase der HTC von Vanillin wurden HPLC-MS und GC-MS-Experimente (engl.: *Gas chromatography – mass spectroscopy*) und HPLC-MS durchgeführt.

4.6.1. HPLC-Systeme

Shimadzu

Die Experimente zur Untersuchung des Kohlebildungsmechanismus bei der HTC von Vanillin und die Flüssigphasen der HTC von Vanillin werden mit einem Chromatographen der Firma *Shimadzu* durchgeführt. Dieser besteht aus einem Autosampler (SIL-20AC), einer Pumpe (LC-20AD), einem Brechungsindexdetektor (RID-10A) und einem UV/VIS-Detektor (SPD-M20A), die mit einem System-Controller (CBM-20A) mit der Steuerungssoftware *LCsolution* kommuniziert. Die Trennsäule (*Multohigh* 100 RP18-5 μ) ist auf 40 °C temperiert und 25 cm lang. Eine Lösung aus 80 % (L L⁻¹) bidestilliertem Wasser mit 0,2 mmol L⁻¹ H₂SO₄ sowie 20 % (L L⁻¹) dient als mobile Phase, wobei ein Volumenstrom von 0,5 mL min⁻¹ eingestellt wurde.

Varian

Die Flüssigphase der HTC von Lignin wird vorerst mit einem Ionentauscher (Amberlite IR-120) behandelt. Anschließend wird die gefilterte Flüssigkeit im HPLC-System der Firma *Varian* aufgetrennt. Als Eluent dient hier bidestilliertes Wasser mit 0,0002 mol L⁻¹ H₂SO₄. Die stationäre Phase ist eine Säule (Typ Vertex Plus Column) der Firma *EuroKat* und hat die Maße 10 μ m und 300 x 8 mm. Des Weiteren kommt ein Autosampler (Typ Basic Marathon) der Firma *Spark* und ein Brechungsindexdetektor (RI ProStar 350) der Firma *Varian* zum Einsatz. Um die in der Flüssigphase vorhandenen Stoffe quantifizieren zu können, wurden Kalibriergeraden der jeweiligen Substanzen erstellt, indem Kalibrierlösungen von 2 – 0,25 % (g g⁻¹) vermessen wurden. Die Stoffe in der Flüssigphase der HTC von Lignin sind aus vorhergehenden Arbeiten hinreichend bekannt [Lie 2014]. Die Stoffe, mit denen die Kalibrierungen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4.: In der Flussigphase der HTC vorhandene Substanzen und dessen Retentionszeiten.

Abkürzung	Substanz	Retentionszeit / min
MS	Maleinsäure	11,16
GA	Glyoxalsäure	12,41
BS	Bernsteinsäure	13,73
GC	Glycolsäure	15,87
LS	Milchsäure	16,05
AS	Ameisensäure	17,81
ES	Essigsäure	19,44
PS	Propionsäure	22,73
PA	Paracetaldehyd	23,01
ME	Methanol	23,51
IP	Isopropanol	27,57
AC	Aceton	29,02
HMF	Hydroxymethylfufural	46,95
F	Fufural	72,86

4.6.2. GC-MS-System

Die GC-MS-Experimente wurden an einem Fisons Gaschromatograph mit gekoppeltem MD 800 Massenspektrometer durchgeführt. Als Ionenquelle diente Elektronenstoßionisation (EI) und als Analysator ein Quadrupolfilter.

In der GC diente als stationäre Phase eine Polyphenylmethyloxansäule (DB-5) und als Trägergas wurde Helium genutzt.

5. Ergebnisse der hydrothermalen Umsetzung von Vanillin

In diesem Kapitel wird auf die HTC von Vanillin als Modellkomponente von Lignin eingegangen. Dabei wird im ersten Teil des Abschnittes die Identifikation der Funktionalitäten auf der Kohleoberfläche beschrieben. Anschließend werden diese quantifiziert, um eine Kinetik der Feststoffveränderung während der HTC von Vanillin zu bestimmen. Dabei steht die DRIFTS-Bandenzuordnung durch TPD/DRIFTS-Kombination im Vordergrund (vgl. Abschnitt 3.7).

Anschließend wird auf den Mechanismus der Kohlebildung eingegangen und erläutert, wie sich aus dem Monomer Vanillin ein dreidimensionales Kohlegerüst bildet. Auch in diesem Zusammenhang werden kinetische Untersuchungen vorgestellt.

5.1. Festphase

Um anhand der DRIFT-Spektren Aussagen über die Oberflächenfunktionalisierung der einzelnen Kohlen treffen zu können, müssen die einzelnen Banden im jeweiligen DRIFT-Spektrum zugeordnet sein.

Deshalb wird im Folgenden erst auf die TPD-Experimente und anschließend auf die DRIFTS-Experimente eingegangen, woraus sich die DRIFTS-Bandenzuordnung ableiten lässt.

5.1.1. TPD-Experimente

Bei den TPD-Experimenten mit Vanillin-Kohle wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} von Raumtemperatur auf 800 °C im Inertgasstrom erhitzt. Dieser wird mit den Zersetzungsprodukten beladen und so in das gekoppelte Massenspektrometer transportiert, wo die Messung der Ionenströme stattfindet. Anhand dieser Messung wurden anschließend die jeweiligen Endtemperaturen für die thermische Behandlung zur Herstellung der Proben für die DRIFTS-Messungen ermittelt.

Die gasförmigen Produkte der TPD-Experimente werden im Massenspektrometer als Ionenströme bei definierten m/z -Verhältnissen detektiert. m/z beschreibt hierbei das Verhältnis der Massenzahl eines Ions zu dessen Ladung. Tabelle 5.1 zeigt die Desorptionsprodukte und die entsprechenden m/z -Verhältnisse.

Tabelle 5.1.: Unterschiedliche Moleküle und Fragmente und deren m/z-Verhältnisse.

Komponente	m/z					
CO ₂	44	28	16			
CO	28	16	12			
H ₂	2					
Ar	40	39	38	36		
H ₂ O	18	12				
O ₂	32					
C ₃ H ₈ ⁺	44					
C ₃ H ₃ ⁺	39					
N ₂	28					
CH ₃ OH	32	31	30	29	28	15
C(O)-H ⁺	29					
O-CH ₃ ⁺	31					

Dabei ist zu beachten, dass eine Substanz im MS zu mehreren Fragmenten zerfallen und dementsprechend zu mehreren m/z-Verhältnissen detektiert wird. Dies kann neben der Abspaltung einzelner Fragmente auch durch Isotope oder Mehrfachionisation geschehen. Um die für die TPD/DRIFTS-Kombination relevanten Fragmente zu finden, wurde ein s.g. Analog-Scan durchgeführt. Dabei wird die Probe mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ von 25- auf 800 °C erhitzt und die m/z-Verhältnisse von $1 \leq m/z \leq 200$ im gekoppelten MS aufgezeichnet. Durch diese Messung werden die Fragmente für die eigentlichen TPD-Messungen bestimmt, wodurch eine höhere Messdatenaufnahme des MS ermöglicht werden kann, da weniger Ionenströme zu analysieren sind. Bei der getroffenen Auswahl werden Ionenströme über m/z=44 vernachlässigt, da die entsprechenden Desorptionsprodukte durch Fragmentierung auch bei geringeren m/z-Verhältnissen detektiert werden können. Tabelle 5.2 zeigt die gewählten Ionenströme für die TPD-Experimente mit Vanillin-Kohle, mit Ausnahme der Ionenströme, welche durch das Trägergas Argon entstehen.

Tabelle 5.2.: Gewählte Ionenströme und eine Auswahl möglicher Desorptionsprodukte für die TPD-Experimente mit Vanillin-Kohle.

m/z	Mögliche Fragmente
2	H ₂
12	CO, CO ₂
14	CO, CO ₂
16	CO, CO ₂
17	H ₂ O
18	H ₂ O
22	CO ₂
28	N ₂ , CH ₃ OH, CO, CO ₂
29	CH ₃ OH, -C(O)-H ⁺
31	-O-CH ₃ , CH ₃ OH
44	CO ₂

Abbildung 5.1 zeigt die während von der TPD-Experimente gemessenen Ionenströme in Abhängigkeit der Temperatur.

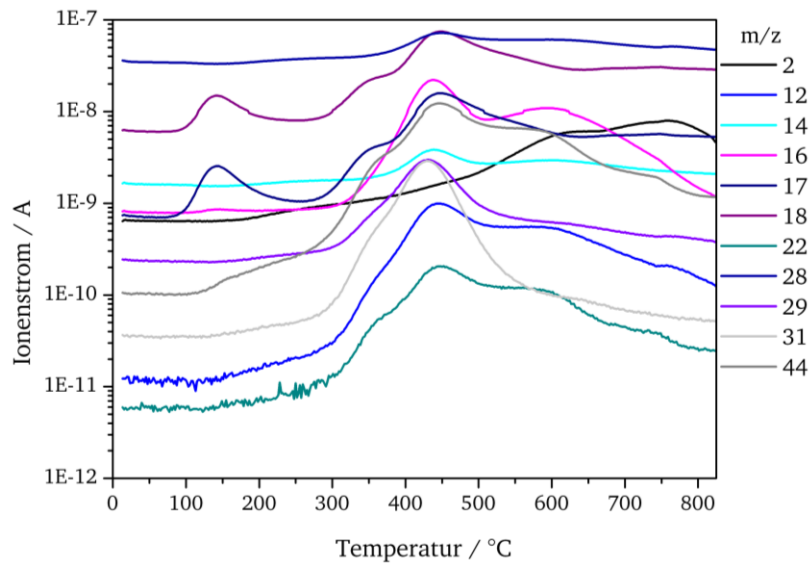


Abbildung 5.1.: Gemessene Ionenströme in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} von Vanillinkohle.

Miura et al. beobachten bei einer Temperatur von 130 °C eine vollständige Trocknung der Probe und ein daraus resultierendes Maximum der m/z -Verhältnisse von 17 und 18 [Miu 2001]. Dies kann ebenfalls in den hier durchgeführten Experimenten beobachtet werden. Bei Betrachtung von Tabelle 3.5 wird deutlich, dass die Desorptionsprodukte CO und CO_2 für die Identifikation von Oberflächenfunktionalitäten relevant sind. Aus diesem Grund sind in Abbildung 5.2 nur die Ionenströme von CO und CO_2 und zusätzlich von H_2O in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur aufgetragen.

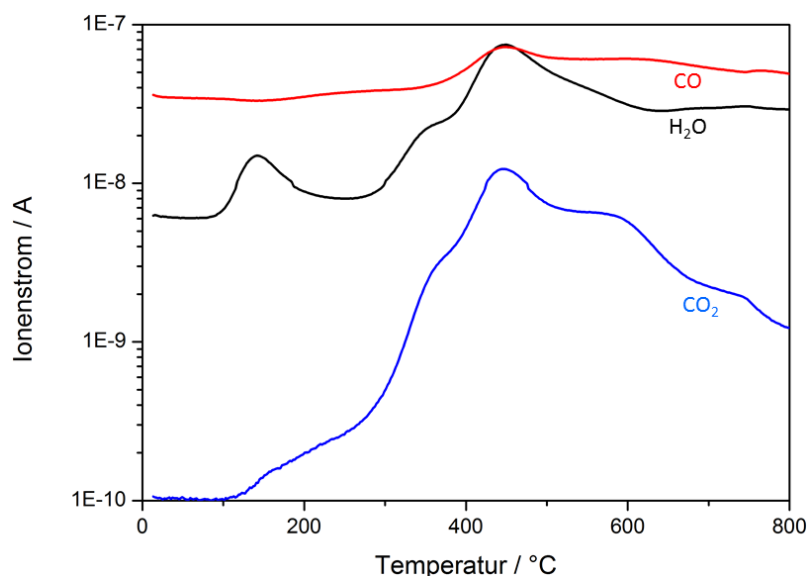


Abbildung 5.2.: Bei den TPD-Experimenten mit einer Heizrate von $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ermittelte Ionenströme von CO, CO₂ und H₂O.

Um in den jeweiligen DRIFT-Spektren signifikante Bandenänderungen beobachten zu können, wurde die Proben ab einer Temperatur von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ um jeweils $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht. Anschließend wurde die Temperaturbehandlung abgebrochen und jeweils ein DRIFT-Spektrum aufgenommen. Aufgrund der signifikanten Änderung der Ionenströme zwischen $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, zwischen $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ und zwischen $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden hier zusätzliche Abbruchtemperaturen von 430 , 625 bzw. $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingeführt. Aus apparativen Gründen wurden die Proben unterhalb von $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Heizrate von $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bis zur jeweiligen Haltetemperatur behandelt. Die Proben oberhalb dieser Temperatur wurden mit einer Heizrate von $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bis zur jeweiligen Haltetemperatur behandelt. Eine schematische Darstellung des Temperaturprofils der TPD-Experimente ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

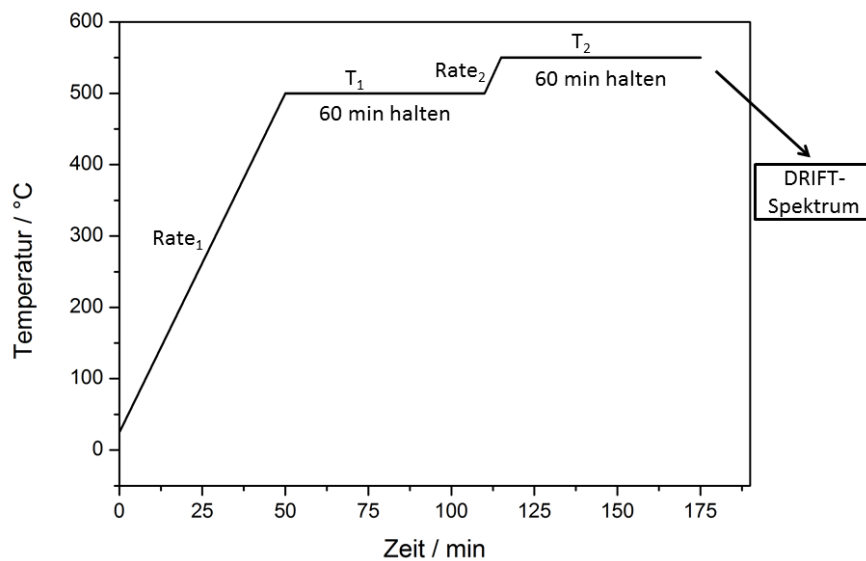


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung eines Temperaturprofils der TPD-Experimente. Die Probe wird mit $R_1=10\text{ °C min}^{-1}$ aufgeheizt und 60 min auf T_1 gehalten. Anschließend wird die Probe mit $R_1=10\text{ °C min}^{-1}$ auf T_2 geheizt und 60 min bei T_2 gehalten. Dann wird ein DRIFT-Spektrum aufgenommen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Desorptionstemperatur einer funktionellen Gruppe durch die Anwesenheit einer anderen funktionellen Gruppe beeinflusst werden könnte, wurde in den hier durchgeführten Experimenten das Temperaturplateau T_1 eingeführt. So kann gewährleistet werden, dass alle funktionellen Gruppen bei T_1 desorbieren und nicht den Desorptionsprozess bei T_2 beeinflussen.

5.1.2. DRIFTS-Experimente nach Temperaturbehandlung

Nach den jeweiligen Temperaturbehandlungen der Kohlen wurden DRIFT-Spektren dieser Proben aufgenommen. Diese Spektren sind in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur in Abbildung 5.4 gezeigt.

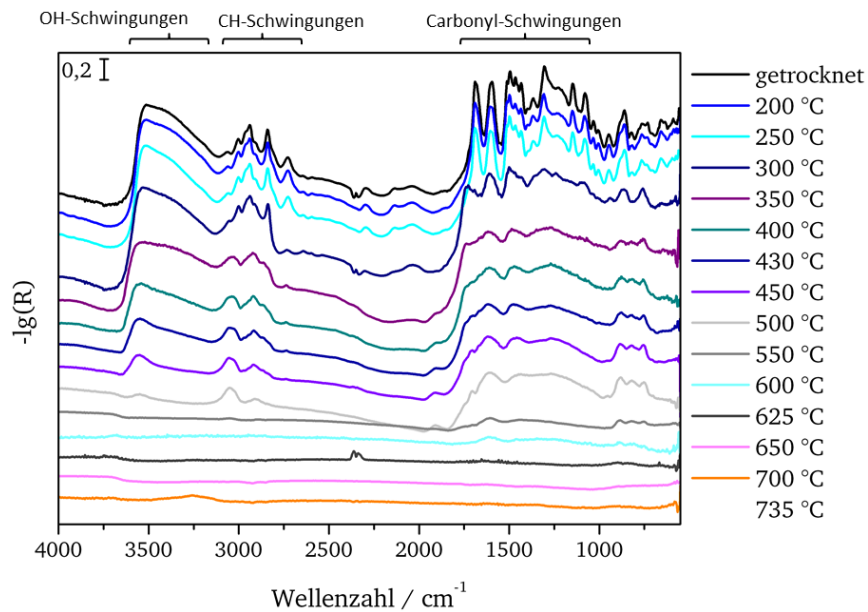


Abbildung 5.4.: DRIFT-Spektren der Proben als Funktion der Behandlungstemperatur.

Mit steigender Behandlungstemperatur ist eine Abnahme diverser Banden im DRIFT-Spektrum und die damit verbundene Defunktionalisierung der Kohle im Laufe der Temperaturbehandlung zu erkennen. Im folgenden Kapitel wird diese Defunktionalisierung der Kohle durch entsprechende Temperaturbehandlung quantifiziert, um so eine DRIFTS-Bandenzuordnung zu generieren.

5.1.3. DRIFTS-Bandenzuordnung

In diesem Abschnitt werden anhand von Literatur und der Desorptionsprodukte aus den TPD-Experimenten einzelne Banden im DRIFT-Spektrum von Vanillinkohle zugeordnet. Dabei wird sukzessive auf die einzelnen Schwingungsbereiche im DRIFT-Spektrum eingegangen.

Carbonylfunktionalitäten und aromatische C=C-Schwingungen

Carbonsäure-Funktionalitäten desorbieren in einem Temperaturbereich von 100 – 400 °C in Form von CO₂ [Fig 1999]. Bei der Temperaturbehandlung wird ab 100 °C ein Anstieg des CO₂-Signals beobachtet (vgl. Abb. 5.2). Wird diese Beobachtung mit der Abnahme der DRIFTS-Banden bei 1687 cm⁻¹ und 1147 cm⁻¹ kombiniert (vgl. Abb. 5.4), können diese Banden eindeutig den Carbonsäureschwingungen zugeordnet werden. Fanning et al. beobachten im Bereich von 1100 – 1200 cm⁻¹ die C-O-H-Valenzschwingung der Carbonsäure und im Bereich von 1665 – 1760 cm⁻¹ die C=O-Schwingung von Carbonsäurefunktionalitäten [Fan 1993]. Die Bandenintegrale in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur sind in Abb. 5.5 gezeigt.

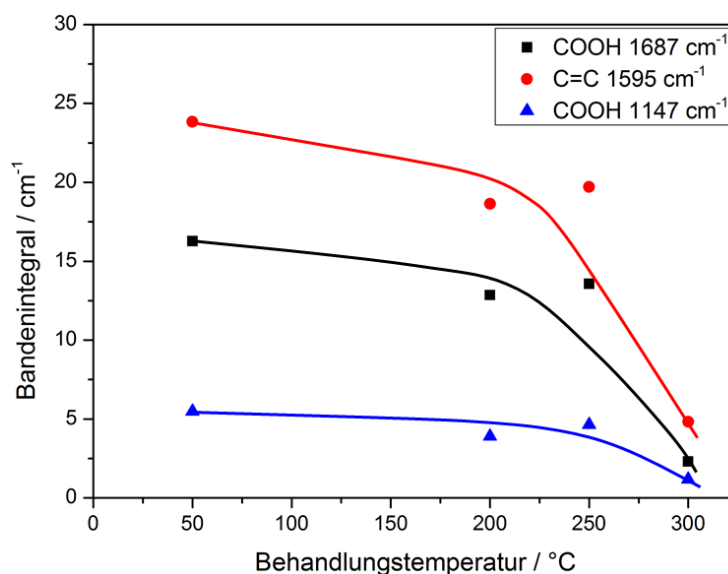


Abbildung 5.5.: Bandenintegrale der Carbonylschwingung bei 1687 cm^{-1} , der C-O-H-Schwingung bei 1147 cm^{-1} der Carbonsäure und der C=C-Schwingung bei 1595 cm^{-1} .

Der analoge Verlauf der Bandenintegrale in Abhängigkeit der Temperatur beweist, dass beide Schwingungsbanden von derselben Oberflächenspezies herrühren. Damit lässt sich die Bande bei 1687 cm^{-1} der C=O-Schwingung und die Bande bei 1147 cm^{-1} der C-O-H-Schwingung der Carbonsäure zuordnen.

In der Literatur werden außerdem Kondensationsreaktionen von Carbonsäuren untereinander bzw. Carbonsäuren und Hydroxylgruppen zu Anhydriden bzw. Lactonen unter Abspaltung von Wasser beschrieben. Dazu wird eine IR-Bande um 1750 cm^{-1} angeführt [Fan 1993, Miu 2001]. Wasser wurde bei den TPD-Experimenten ab einer Temperatur von 265 °C detektiert (vgl. Abb. 5.2). In den DRIFT-Spektren ist ab einer Temperatur von 300 °C ein Aufwachsen einer Bande bei 1730 cm^{-1} zu beobachten, was für die genannten Kondensationen spricht. Die Zersetzungstemperaturen von Lactonen und Anhydriden überschneiden sich allerdings stark, weshalb die Bande bei 1730 cm^{-1} nicht eindeutig zu identifizieren ist. Die Signale bei 1850 cm^{-1} und 1913 cm^{-1} sind Anhydriden zuzuordnen, da die Bande bei 1850 cm^{-1} ab einer Behandlungstemperatur von 400 °C nicht mehr zu erkennen ist, was im Bereich der Desorptionstemperatur der Anhydride liegt [Fig 1999]. Auch die Bande bei 1913 cm^{-1} kann den Anhydriden zugeordnet werden, wobei diese Form von Anhydriden erst ab einer Temperatur von 350 °C gebildet wird. Dies lässt sich durch den Anstieg des Wassersignals bei den TPD-Experimenten und das Aufwachsen und anschließende Abfallen dieser DRIFTS-Bande bei Temperaturerhöhung erklären.

Homogene C=C-Schwingungen besitzen kein sich änderndes Dipolmoment, weshalb diese IR-inaktiv sind [Mel 1991, Zhu 1994]. Jedoch können die Bindungen durch Sauerstoff im

polyaromatischen Netzwerk polarisiert werden, wodurch ein Dipolmoment in die C=C-Bindung induziert wird, was eine Bande im DRIFT-Spektrum hervorruft. Die Bande der C=C-Schwingung bei 1595 cm^{-1} zeigt mit steigender Temperatur ein kleiner werdendes Bandenintegral [Fan 1993]. Allerdings ist ab 350 °C eine Verbreiterung der Bande zu beobachten. Vermutlich werden die C=C-Bindungen bei niedrigen Temperaturen durch eine hohe Zahl an Sauerstoffatomen polarisiert. Im Laufe der Desorption der funktionellen Gruppen nimmt diese Polarisation ab, was zu einer Abnahme des Bandenintegrals führt. Bis dahin könnte die Bande auch als ein Maß für die Funktionalisierung der Kohle betrachtet werden. Dies wird durch die nahezu parallel verlaufenden Bandenintegrale der C=C-Schwingung und der Carbonsäureschwingung bestätigt (vgl. Abb. 5.4).

CH-Schwingungen

Miura et al. geben für aliphatische CH-Schwingungen Banden bei 2920 und 2993 cm^{-1} und für aromatische CH-Schwingungen eine Bande bei 3050 cm^{-1} an [Miu 2001]. Fanning et al. ordnen CH-Schwingungen in einen Bereich von $2600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ein, wobei Herring et al. die Bande bei 2837 cm^{-1} einer $\nu(\text{O-CH}_3)$ -Schwingung zuordnen [Fan 1993, Her 2004]. Bei Betrachtung der DRIFT-Spektren wird oberhalb von 3000 cm^{-1} ein Anwachsen und unterhalb von 3000 cm^{-1} eine Abnahme der Banden beobachtet (vgl. Abb. 5.4). Die entsprechenden Bandenintegrale sind in Abb. 5.6 gezeigt.

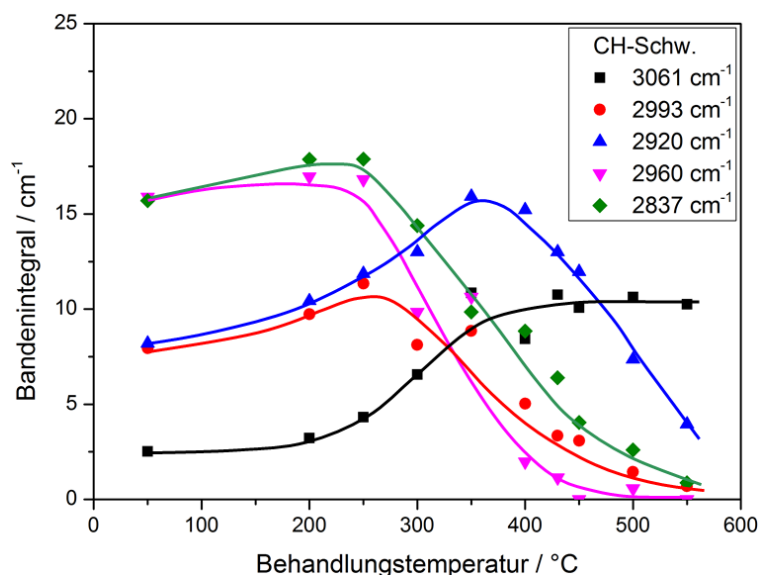


Abbildung 5.6.: Bandenintegrale der CH-Schwingungen und $\nu(\text{O-CH}_3)$ -Schwingung nach Miura et al, Fanning et al. und Herring et al. [Fan 1993, Miu 2001, Her 2004].

Die Bandenintegrale der aliphatischen CH-Schwingung bei 2993 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} und 2920 cm^{-1} zeigen alle eine tendenzielle Abnahme, wobei die aromatische CH-Schwingung bei

3061 cm⁻¹ eine deutliche Zunahme mit steigender Temperatur aufweist. Des Weiteren ist mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme der ν -(O-CH₃)-Schwingung zu erkennen.

OH-Funktionalitäten

OH-Funktionalitäten befinden sich im Bereich um 3350 cm⁻¹. Miura et al. analysierte die OH-Gruppen auf eine Kohlematrix und schlägt eine Bandenzuordnung der einzelnen Signale im DRIFT-Spektrum vor [Miu 2001]. Allerdings beschreibt Figueiredo et al., dass sich OH-Funktionalitäten im Bereich von 100 – 700 °C zersetzen. Da dieser Temperaturbereich sehr groß ist und sich mit dem aller anderen Funktionalitäten überschneidet (vgl. Tabelle 3.5) wird die Analyse der OH-Signale lediglich optisch durchgeführt.

Mit steigender Behandlungstemperatur fällt eine kontinuierliche Abnahme der Summe von OH-Banden auf, bis ab 550 °C kein Signal mehr zu erkennen ist. Prinzipiell liegen die Banden von basischen OH-Gruppen im Bereich 3200 cm⁻¹, wobei saure Hydroxylbanden bei höheren Wellenzahlen um 3500 cm⁻¹ auftreten [Fan 1993]. Bei genauer Betrachtung des OH-Signals ist eine stärkere Abnahme der Signale bei niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten als bei höheren. Dies legt den Schluss nahe, dass basische OH-Funktionalitäten eher bei niedrigeren Temperaturen desorbieren, als hohen bei Temperaturen.

Elementare Zusammensetzung

Weiterhin wurde die elementare Zusammensetzung der thermisch behandelten Proben bestimmt. Die C-, H- und O-Gehalte sind in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur gezeigt.

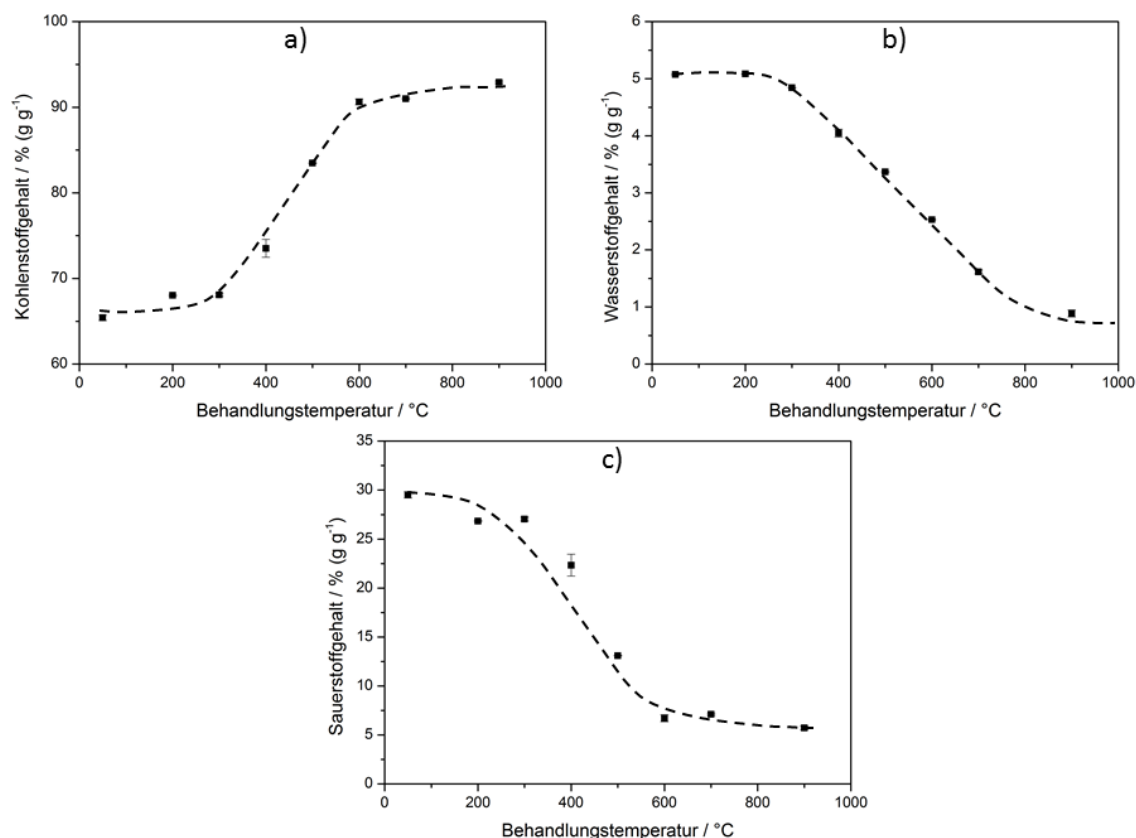


Abbildung 5.7.: Kohlenstoff (a),- Wasserstoff (b)- und Sauerstoffgehalt (c) der Kohlen in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur.

Es wird deutlich, dass der Kohlenstoffanteil mit steigender Behandlungstemperatur zunimmt und ab einer Temperatur von etwa 600 °C in ein Plateau läuft. Dabei nimmt der Kohlenstoffgehalt um etwa 26 % (g g⁻¹) zu. Auch das Abfallen der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalte mündet ab 600 °C in einem konstanten Wert.

Zusammenfassung

Die Kombination der angeführten Bandenintegrale aus den DRIFT-Spektren mit den Ergebnissen der TPD-Experimente zeigen, dass mit steigender Temperatur Aromatisierungsreaktionen stattfinden. Somit lässt sich die von Miura, Fanning und Herring publizierte Bandenzuordnung auf Vanillin-Kohle übertragen. Anhand der beschriebenen Experimente ergibt sich für hydrothermal carbonisiertes Vanillin die in Tabelle 5.3 aufgeführte und in Abbildung 5.8 schematisch dargestellte Bandenzuordnung.

Tabelle 5.3.: DRIFTS-Bandenordnung von hydrothermal carbonisiertem Vanillin.

Funktionelle Gruppe	DRIFTS-Bande / cm^{-1}
Aromatische C=C-Schwingung	1595
Carbonsäure	1687, 1147
Anhydrid/Lacton	1730
Anhydrid	1850
Cyc. Anhydrid	1913
Methoxy-Schwingung	2837
Aliphatische CH-Schwingung	2993, 2960, 2920
Aromatische CH-Schwingung	3016
Div. Hydroxylschwingungen	3100 - 3700

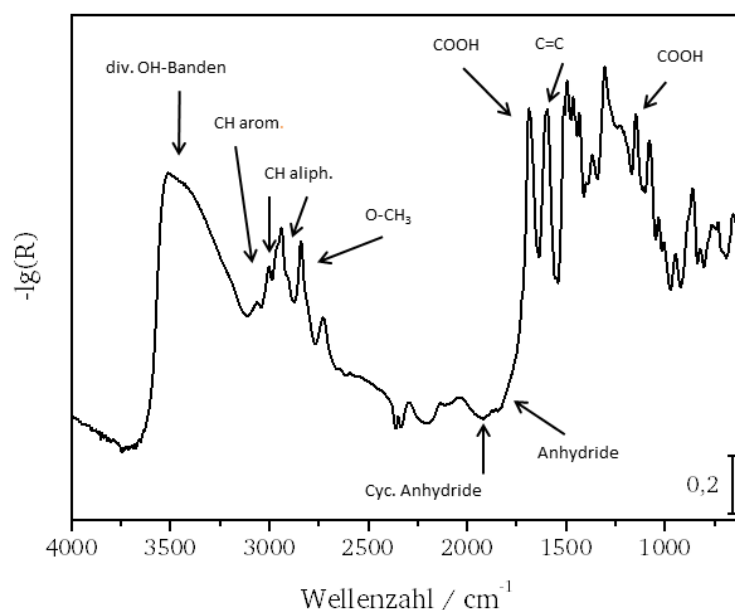


Abbildung 5.8.: Darstellung der DRIFTS-Bandenordnung von Vanillin-Kohle.

5.1.4. Kinetik der Feststoffänderung während der HTC

Die kinetischen Untersuchungen wurden unter den o.g. Bedingungen und bei 200 °C durchgeführt. Dabei wurde die Bildung eines schwarzen Festkörpers ab einer Reaktionszeit von 14 h festgestellt.

Es ist bekannt, dass während der HTC von Biomassen u.a. Dehydratisierungsreaktionen Decarboxylierung, Decarbonylierungen und Demethanisierungen stattfinden, was mit sinkenden O- und steigendem C-Anteilen verbunden ist [Lie 2013a]. Die Anwesenheit von CO bzw. CO₂ sprechen sowohl für Decarboxylierung als auch Decarbonylierung während der HTC von Vanillin. Somit kann Vanillin als Modellkomponente herangezogen werden, um Rückschlüsse auf die Chemie der HTC realer Biomassen zu ziehen. Abbildung 5.9 zeigt die DRIFT-Spektren der Vanillin-Kohlen in Abhängigkeit von der Zeit.

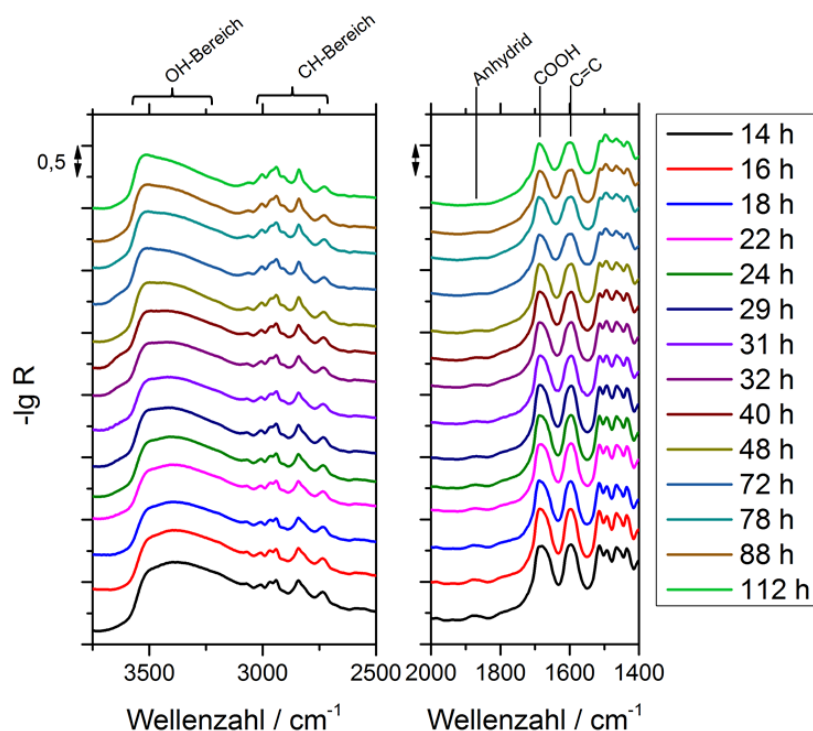


Abbildung 5.9.: DRIFT-Spektren von Vanillin-Kohlen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Um eine Aussage über Änderungen der Oberflächenfunktionalitäten der HTC-Kohle in Abhängigkeit der Zeit treffen zu können, werden die relevanten Bereiche der basislinienkorrigierten DRIFT-Spektren durch eine Summe von Gauß-Funktionen dargestellt. Die resultierenden Bandenintegrale sind proportional zur Anzahl der jeweiligen Oberflächengruppe. Allerdings gilt dies nur unter der Einschränkung, dass die Banden nicht von den Signalen anderer Funktionalitäten überlagert werden. Da dies aufgrund der hohen Funktionalisierung der HTC-Kohle nicht auszuschließen ist, lassen sich in diesem Zusammenhang lediglich Trends über die Kinetik der Oberflächenfunktionalitäten ermitteln.

Kinetik der Carbonyl-Funktionalitäten und aromatische C=C-Schwingung

In Abbildung 5.10 sind die Bandenintegrale der Carbonsäure-, der C=C- und der Anhydridschwingungen in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

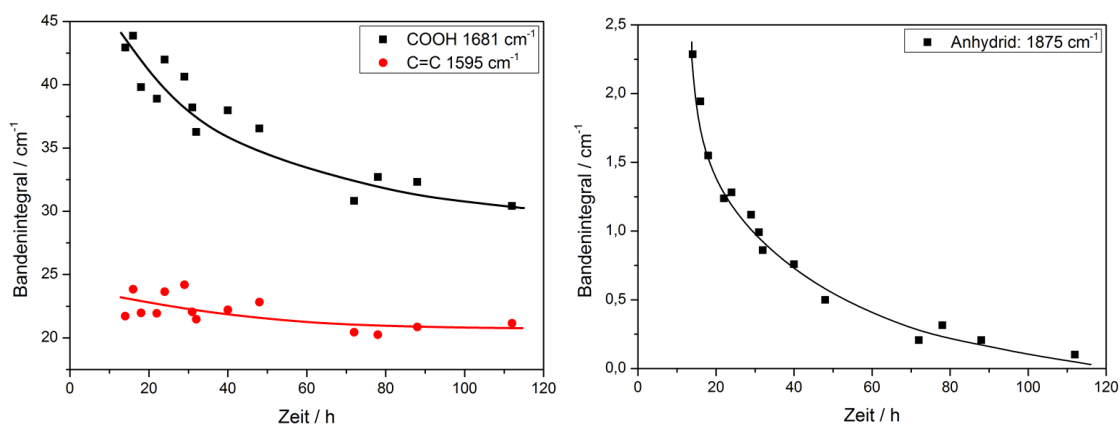


Abbildung 5.10.: Bandenintegrale der Carbonsäureschwingungen sowie der C=C-Schwingungen (links) und der Anhydride (rechts) in Abhängigkeit von der Zeit.

Mit steigender Reaktionszeit ist eine Abnahme der Carbonsäure- und Anhydridfunktionalitäten zu beobachten, wobei die Abnahme der Anhydridfunktionalitäten wesentlich stärker ist. Die Desorption von Anhydridfunktionalitäten geht somit schneller vonstatten als die Decarboxylierung von Carbonsäurefunktionalitäten. Ein möglicher Reaktionskanal könnte hier die Reaktion von Wasser mit Anhydriden zu Carbonsäuren sein, welche anschließend unter Bildung von CO₂ decarboxylieren. Diese Annahme wird durch die Anwesenheit von CO₂ in der Gasphase gestützt.

Auf den ersten Blick deutet die Abnahme der C=C-Bandenintegrale in Abhängigkeit der Zeit auf Dearomatisierungsreaktionen hin. Allerdings ist diese Abnahme nicht auf eine sinkende Anzahl an C=C-Bindungen zurückzuführen, da diese IR-inaktiv sind. Sie resultiert ebenfalls aus der fortschreitenden Defunktionalisierung der Kohle. Denn mit sinkender Anzahl an Heteroatomen wird ein geringeres Dipolmoment induziert, was zu einer schwächer werdenden IR-Aktivität der C=C-Schwingung führt. Aus diesem Grund ist von einer fortschreitenden Aromatisierung in Abhängigkeit der Zeit auszugehen.

Kinetik der CH-Funktionalitäten

In Abbildung 5.11 sind die Bandenintegrale der CH-Schwingungen in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt.

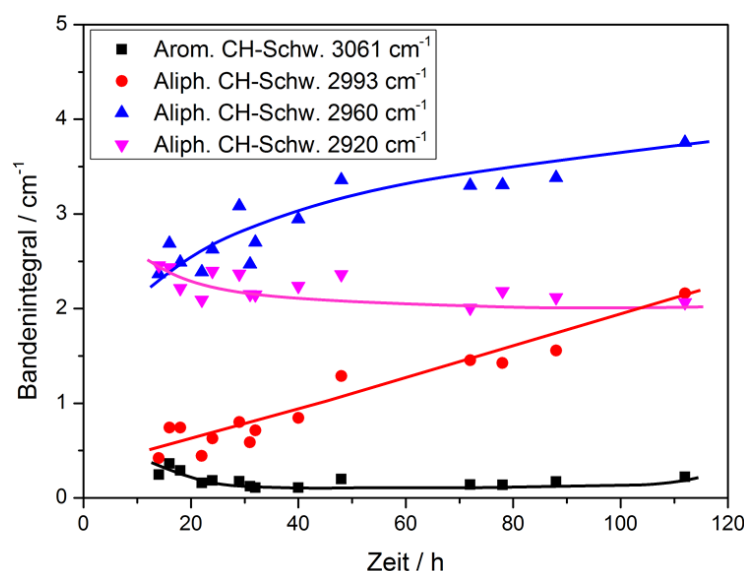


Abbildung 5.11.: Bandenintegrale der CH-Schwingungen im Bereich von 3000 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Zeit.

Der nahezu konstante Verlauf der Bandenintegrale der aromatischen CH-Schwingungen bei 3061 cm^{-1} spricht für ein Netzwerk polyaromatischer Struktur. Das Aufwachsen der Bandenintegrale der aliphatischen CH-Schwingungen bei 2993 cm^{-1} und 2960 cm^{-1} zeigen eine Zunahme dieser Spezies während der Kohlebildung. Dies könnte auf eine Ausbildung von aliphatischen Brücken zwischen den aromatischen Ringstrukturen der Kohle hindeuten. Solche Strukturelemente finden auch Sevilla et al. in der Bulkphase von hydrothermal carbonisierter Cellulose [Sev 2009]. Die Abnahme der Bande bei 2920 cm^{-1} weist auf Aromatisierungsreaktionen durch Neuknüpfung von C-C-Bindungen während der HTC hin, denn die Bildung von C-C-Bindungen findet zu Lasten von C-H-Bindungen statt.

Kinetik der Hydroxylfunktionalitäten

Bei Betrachtung der DRIFT-Spektren (vgl. Abb. 10) fällt im Bereich von 3500 cm^{-1} noch eine weitere Summe von Banden auf, welche aus einer Überlagerung vieler OH-Banden resultiert. Da eine Spezifizierung des jeweiligen Bandenzentrums nur bedingt möglich ist, wird diese Summe von Banden lediglich optisch miteinander verglichen. Bis zu einer Reaktionszeit von 18 h ist ein starker Abfall der Hydroxylbanden zu beobachten. Dies spricht für eine schnelle Kondensation zweier OH-Gruppen unter Abspaltung von Wasser. Prinzipiell liegen die Banden von basischen OH-Gruppen im Bereich 3200 cm^{-1} , wobei saure Hydroxylbanden bei höheren Wellenzahlen um 3500 cm^{-1} auftreten [Fan 1993]. Bei der Betrachtung der DRIFT-Spektren fällt auf, dass basische Hydroxylgruppen offensichtlich schneller zu Wasser kondensieren als azidere OH-Gruppen. Abbildung 5.12 zeigt eine schematische Darstellung der während der HTC ablaufenden Defunktionalisierung.

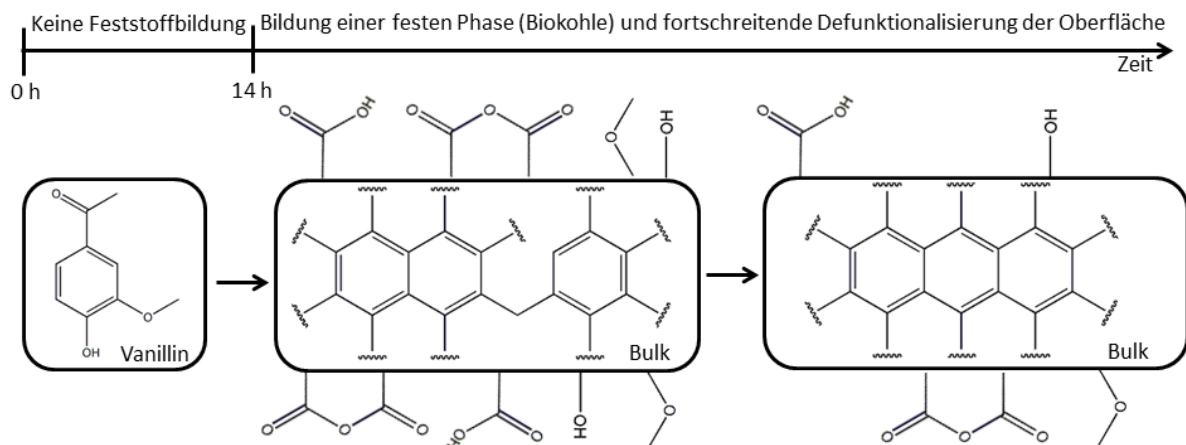


Abbildung 5.12.: Schematische Darstellung der während der HTC ablaufenden Defunktionalisierung der Biokohle.

5.1.5. Temperaturabhängigkeit der Feststoffänderung während der HTC von Vanillin

Abbildung 5.13 zeigt die aufgenommenen DRIFT-Spektren von Vanillin-Kohle in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Es wird deutlich, dass mit steigender Reaktionstemperatur eine fortschreitende Defunktionalisierung stattfindet.

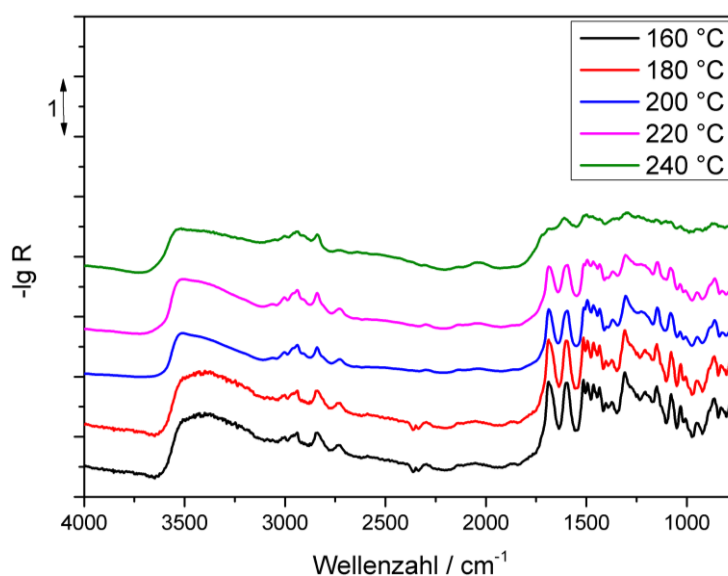


Abbildung 5.13.: DRIFT-Spektren von Vanillin-Kohle in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei einer Reaktionszeit von 96 h.

Wie im vorherigen Abschnitt wurden die Spektren basislinienkorrigiert und anschließend dekonvolviert, um detaillierte Aussagen über die funktionellen Gruppen auf der Kohleoberfläche treffen zu können.

Temperaturabhängigkeit der Carbonyl-Funktionalitäten und aromatische C=C-Schwingung

Abbildung 5.14 zeigt die Bandenintegrale, welche den Schwingungen der Carbonsäurefunktionalitäten zugeordnet wurden. Des Weiteren sind die Bandenintegrale der C=C-Schwingung gezeigt.

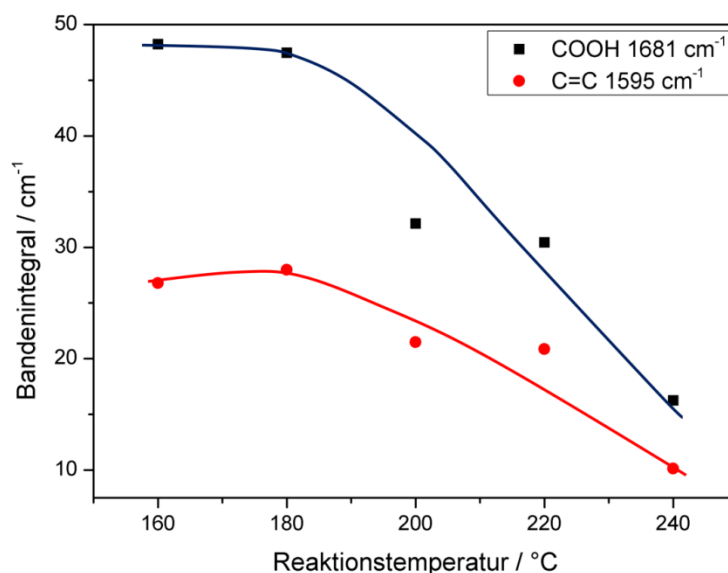


Abbildung 5.14.: Bandenintegrale der Carbonylschwingung der Carbonsäurefunktionalitäten und der C=C-Schwingung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

In Abhängigkeit der Reaktionstemperatur ist ein starker Abfall der Carbonsäurefunktionalitäten zu erkennen. Mit steigender Reaktionstemperatur werden somit weniger Carbonsäuregruppen auf der Kohleoberfläche gebildet. Vergleicht man diese Feststellung mit der im vorherigen Kapitel getroffenen Aussage der fortschreitenden Defunktionalisierung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur, so ist davon auszugehen, dass die HTC von Vanillin mit steigender Reaktionstemperatur schneller stattfindet. Es ist anzunehmen, dass durch die höhere Temperatur mehr thermische Energie vorhanden ist, um die Aktivierungsenergie der Reaktion zu überwinden.

Die Bandenintegrale der C=C-Schwingung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur zeigen ebenfalls einen starken Abfall. Dies spricht ebenfalls dafür, dass bei höheren Temperaturen die Defunktionalisierung des Feststoffes schneller abläuft, da weniger Elektronendichte in die jeweiligen C=C-Bindungen induziert wird (vgl. Abschnitt 5.1.2).

Die Anhydridschwingung bei 1875 cm⁻¹ ist bei einer Reaktionszeit von 96 h und einer Reaktionstemperatur von 200 °C nahezu nicht mehr erkennbar (vgl. Abschnitt 5.1.4). Bei niedrigeren- und höheren Temperaturen ist das Bandenintegral so klein, dass es unter die

Nachweisgrenze fällt. Die Konzentration der Anhydride auf der Oberfläche der Kohle ist somit zeitabhängig aber nicht temperaturabhängig.

Temperaturabhängigkeit der CH-Funktionalitäten

Abbildung 5.15 zeigt die Bandenintegrale der aromatischen- und aliphatischen CH-Schwingungen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

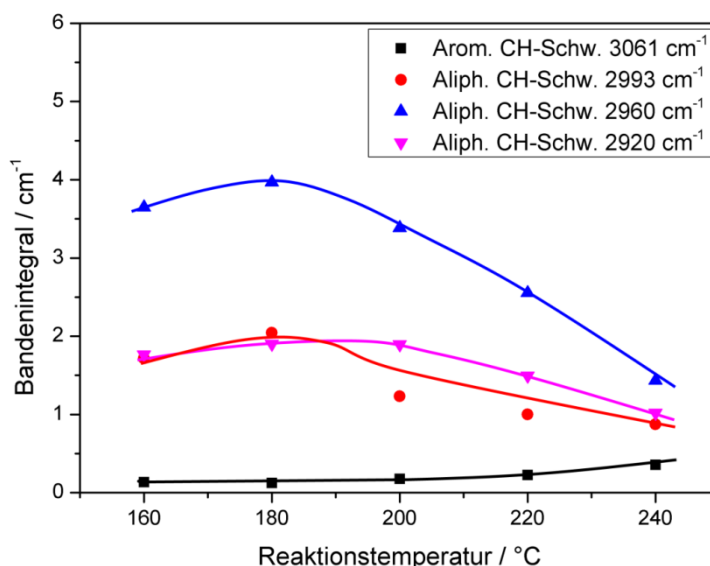


Abbildung 5.15.: Aromatischen- und aliphatischen CH-Schwingungen in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einer Reaktionszeit von 96 h von Vanillin-Kohle.

Neben einem tendenziellen Anstieg der Bandenintegrale der aromatischen CH-Schwingung bei 3061 cm⁻¹, ist ein Abfallen der Bandenintegrale der aliphatischen CH-Schwingungen bei 2920, 2993 und 2960 cm⁻¹ zu erkennen. Während der HTC von Vanillin ist eine Ausbildung von aliphatischen Brücken zwischen den aromatischen Ringstrukturen der Kohle zu vermuten (vgl. Abschnitt 5.1.4). Dabei ist anzunehmen, dass sich diese Brücken zu Lasten aller möglichen aliphatischen CH-Spezies bilden und somit in bei höheren Reaktionstemperaturen schneller ausbilden.

Temperaturabhängigkeit der Hydroxylfunktionalitäten

Wie oben erwähnt zeigen azide OH-Gruppen bei höheren Wellenzahlen DRIFTS-Banden, wobei die DRIFTS-Banden der basischen OH-Gruppen eher bei niedrigen Wellenzahlen auftreten (vgl. Abschnitt 5.1.4) [Fan 1993]. Bei Betrachtung der OH-Schwingungen im Bereich von 3300 cm⁻¹ im DRIFT-Spektren (vgl Abb. 5.13) wird deutlich, dass mit steigender Reaktionstemperatur eine Schulter bei etwa 3500 cm⁻¹ ausgebildet wird. Dies kann u.a. auf eine Abnahme der Bandenintegrale um 3200 cm⁻¹ zurückzuführen sein. Es lässt sich

schlussfolgern, dass basische Hydroxylgruppen in Abhängigkeit der Temperatur leichter zu Wasser kondensieren, als azide Hydroxylgruppen.

5.1.6. Zusammenfassung

Die TPD/DRIFTS-Kombination ermöglicht eine Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren von hydrothermal carbonisiertem Vanillin.

Die Kombination der TPD-Experimente mit der Änderung der IR-Signale in den jeweiligen DRIFT-Spektren ermöglichte eine differenzierte Bandenzuordnung. So konnten die in der Literatur bekannten Bereiche der Carbonyl-, CH- und Hydroxylschwingungen für hydrothermal carbonisiertes Vanillin genau spezifiziert werden. Bei Vanillin-Kohle konnte im Bereich der Carbonylschwingungen Anhydride, zwei Carbonsäureschwingungen und eine aromatische C=C-Schwingung identifiziert werden. Des Weiteren konnte im Bereich der CH-Schwingungen zwischen aromatischen- und aliphatischen CH-Schwingungen unterschieden werden.

Mithilfe dieser Bandenzuordnung konnte die Kinetik der Feststoffänderung von Vanillin während der HTC näher quantifiziert werden. Dabei nehmen die Konzentrationen von Carbonsäure- und Anhydridfunktionalitäten kontinuierlich ab, bis sich nach ca. 100 h ein konstanter Wert einstellt. Mit fortschreitender Reaktionszeit werden weniger C=C-Schwingungen detektiert, wobei eine Quantifizierung dieser Spezies u.a. von der Anzahl an Heteroatomen abhängt und somit nicht repräsentativ für die Anzahl an C=C-Bindungen ist. Bei kurzen Reaktionszeiten kann diese Bande jedoch als Maß für die Funktionalisierung der Kohle dienen. Anhand der differenzierten Betrachtung des Bereichs der CH-Schwingungen um 3000 cm^{-1} konnte gezeigt werden, dass Vanillin-Kohle aus einem polyaromatischen Netz besteht. Dieses bildet sich durch Aromatisierungsreaktionen mit fortschreitender Reaktionszeit weiter aus. Dabei kann eine Ausbildung aliphatischer Brücken zwischen den aromatischen Ringstrukturen vermutet werden. Im Bereich der Hydroxylschwingungen ist zu erkennen, dass basische OH-Gruppen schneller dehydratisieren als azide OH-Funktionalitäten.

Die ermittelte Bandenzuordnung erlaubte neben der Quantifizierung der Kinetik auch eine Quantifizierung der Temperaturabhängigkeit der Feststoffänderung während der HTC von Vanillin. Dabei konnte bei steigender Temperatur eine stärkere Defunktionalisierung des Feststoffes ermittelt werden, die durch den Abfall der C=C-Bandenintegrale in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bestätigt werden konnte. Des Weiteren wurde gezeigt, dass mit steigender Temperatur aliphatische Brückenbildungen zwischen phenylischen Einheiten offensichtlich bei allen aliphatischen CH-Spezies stattfinden. Dabei können andere

Reaktionen, die zum Abfall der Bandenintegrale führen, allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Im folgenden Abschnitt wird detailliert auf die Flüssigphase der HTC von Vanillin eingegangen.

5.2. Flüssigphase

In diesem Abschnitt wird auf die Flüssigphase der HTC von Vanillin eingegangen, um den Mechanismus der Kohlebildung aufzuklären. Dabei wird die HTC mit einem Vanillinanteil von 10 % (g g^{-1}) bei 200 °C durchgeführt. Mit den aus der Literatur bekannten Reaktionsmechanismen werden die Abbauprodukte identifiziert (vgl. Abschnitt 3.6.1). Des Weiteren wird der zeitliche Verlauf der Reaktion betrachtet und die Reaktivität unter Zugabe verschiedener Abbauprodukte untersucht. Um die verschiedenen Abbauprodukte, welche bei der HTC von Vanillin entstehen, in einen mechanistischen Zusammenhang zu bringen, werden diese Abbauprodukte ebenfalls bei 200 °C hydrothermal umgesetzt. Aus den so erhaltenen Ergebnissen kann ein Reaktionsnetz erstellt werden, mithilfe dessen der hydrothermale Abbau von Vanillin beschrieben werden kann. Dazu wird davon ausgegangen, dass der aromatische Charakter der verschiedenen Abbauprodukte erhalten bleibt. Auf kleinere Moleküle, wie z.B. Methanol oder Essigsäure wird in diesem Zusammenhang nicht eingegangen.

5.2.1. Zusammensetzung der Flüssigphase

In diesem Abschnitt wird auf die monomeren, aromatischen Abbauprodukte, welche bei der HTC von Vanillin entstehen, eingegangen. Wie und welche Polyreaktionen dieser Abbauprodukte stattfinden und wie daraus ein dreidimensionales Kohlegerüst entsteht, wird in Kapitel 5.2.4 erläutert.

Abbildung 5.16 zeigt das HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase nach der HTC von Vanillin bei 200 °C nach 96 h.

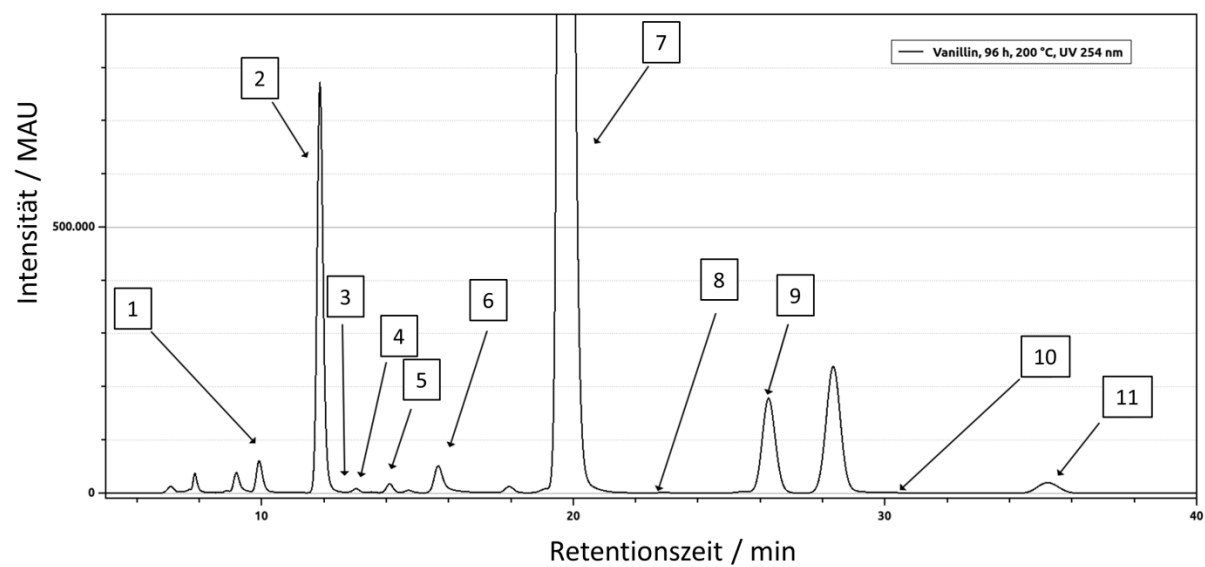
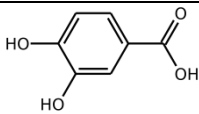
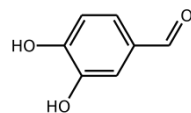
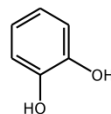
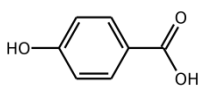
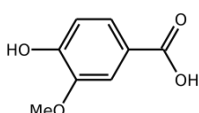
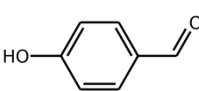
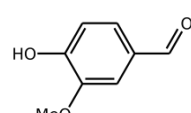
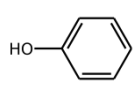
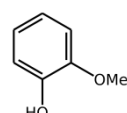
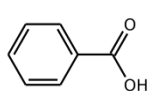
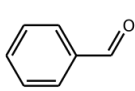


Abbildung 5.16.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer Vanillinprobe nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C nach 96 h, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 254 nm.

Neben dem Edukt Vanillin wurden weitere Abbauprodukte identifiziert. Die Identifikation wurde über die Retentionszeit der Reinstoffe und einem Vergleich der UV-Spektren durchgeführt. Die Abbauprodukte sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5.: Beobachtete Abbauprodukte in der wässrigen Phase bei der HTC von Vanillin bei 200 °C.

Nummer	Retentionszeit / min	Name	Masse / g mol ⁻¹	Struktur
1	9,7	3,4-Dihydroxybenzoesäure	154,12	
2	11,8	3,4-Dihydroxybenzaldehyd	138,12	
3	12,7	Brenzcatechin	110,11	
4	12,8	4-Hydroxybenzoesäure	138,12	
5	14,2	Vanillinsäure	168,14	
6	17,6	4-Hydroxybenzaldehyd	122,13	
7	19,6	Vanillin	152,14	
8	22,1	Phenol	94,11	
9	26,4	Guajcol	124,13	
10	29,7	Benzoessäure	122,12	
11	37,4	Benzaldehyd	106,13	

Die Parameter, welche zur Kalibrierung der HPLC ermittelt wurden, sind in Abschnitt 11.1 zu finden.

Die bei der HTC von Vanillin gebildeten Hauptprodukte sind Guajacol (9), Brenzcatechin (3) und 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (2). Tabelle 5.6 zeigt die gemessenen Konzentrationen und die Umsätze bezüglich der eingesetzten Vanillinmenge.

Tabelle 5.6.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von Vanillin bei einer Behandlung bei 200 °C für 96 h. Die Konzentrationen von Phenol und 4-Hydroxybenzoesäure sind nicht bestimmbar.

Produkte	Konz. / mmol L ⁻¹	Abweichung / mmol L ⁻¹	Ausbeute %
3,4-Dihydroxybenzoesäure	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	0,01
3,4-Dihydroxybenzaldehyd	$3,18 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0,04
Benzcartechin	$5,65 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,1
4-Hydroxybenzoesäure	n.b.	-	-
Vanillinsäure	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	>0,01
4-Hydroxybenzaldehyd	$2,77 \cdot 10^{-1}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	0,04
Vanillin	4,42	$1 \cdot 10^{-1}$	6,2
Phenol	n.b.	-	-
Guajacol	1,01	$9,6 \cdot 10^{-1}$	1,4
Benzoessäure	$4,03 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,01
Benzaldehyd	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,02

Es wird deutlich, dass alle übrigen Abbauprodukte nur in geringen aber nachweisbaren Mengen in der Flüssigphase vorkommen. Der Umsatz als Funktion der Zeit t ergibt sich aus dem Quotient des umgesetzten zum eingesetzten Edukt i .

$$X_i(t) = 1 - \frac{c_i(t)}{c_i(0)} \quad (5.1)$$

Der Umsatz für den hydrothermalen Abbau von Vanillin bei 200 °C und 96 h beträgt 93,8 %. Des Weiteren ergeben sich die Ausbeuten bezüglich aller Abbauprodukte nach Gleichung:

$$Y_i(t) = \frac{c_j(t)}{c_i(0)} \quad (5.2)$$

Die Ausbeuten der Abbauprodukte sind im Vergleich zum gemessenen Gesamtumsatz von Vanillin sehr klein. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass diese Abbauprodukte über unterschiedliche Polyreaktionen weiterreagieren und so das 3D-Gerüst der Kohle aufbauen (vgl. Abschnitt 5.2.3.).

5.2.2. Carbonisierung der monomeren Abbauprodukte

Für die Bestimmung eines Reaktionsmechanismus ist es notwendig, mögliche Reaktionswege auch anhand der jeweiligen Abbauprodukte zu bestätigen oder zu widerlegen. Deshalb wird in diesem Abschnitt der hydrothermale Abbau der monomeren Abbauprodukte von Vanillin diskutiert. Dabei wird sukzessive auf die HTC der einzelnen Komponenten eingegangen. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Kapitel 4.1 aufgelistet. Aus den Erkenntnissen über den Abbau wird anschließend ein Reaktionsmechanismus entwickelt, der den hydrothermalen Abbau von Vanillin bei 200 °C beschreibt.

HTC von Benzylalkohol

Bei der Untersuchung der HTC von Benzylalkohol wurde lediglich die Bildung einer öligen Phase beobachtet, welche nicht analysiert wurde. Das HPLC-Chromatogramm der wässrigen Phase ist in Abbildung 5.17 gezeigt.

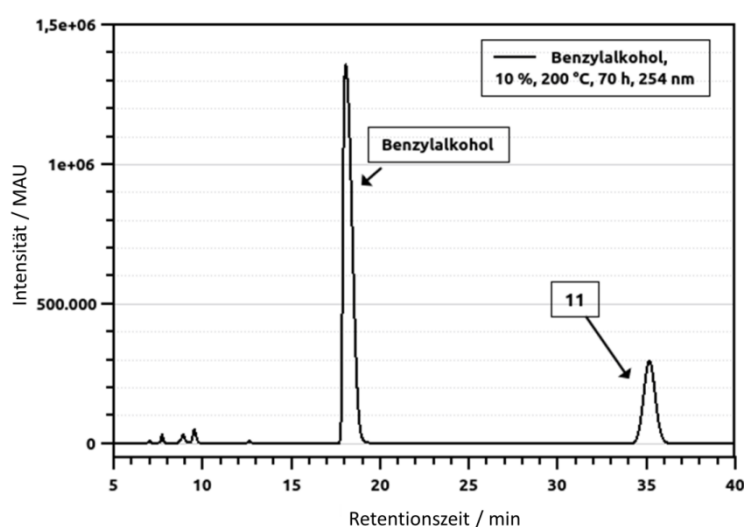


Abbildung 5.17.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer Benzylalkoholprobe nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C. 11: Benzaldehyd

Tabelle 5.7.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von Benzylalkohol.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
Benzaldehyd 11	1,2	$8 \cdot 10^{-3}$	0,2
Benzylalkohol	Spuren		

Neben dem Signal von Benzylalkohol ist ein Signal bei einer Retentionszeit von Benzaldehyd zu erkennen. Die sehr geringe Ausbeute an Benzylalkohol spricht dafür, dass Benzylalkohol zu großen Mengen in die ölige Phase übergegangen ist. Die Bildung von Benzaldehyd lässt eine Dehydrierung (vgl. Abbildung 5.18) vermuten. Ob diese unter diesen Bedingungen ohne Zugabe eines Wasserstoff-Akzeptors wirklich stattfindet, konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden allerdings nicht geklärt werden.

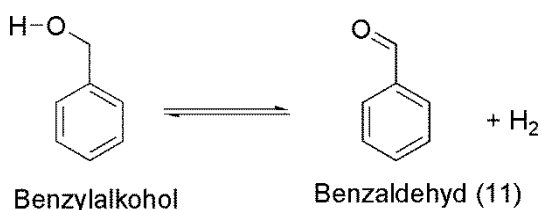


Abbildung 5.18.: Reaktionsschema der Dehydrierung von Benzylalkohol bei 200 °C.

Eine weitere Möglichkeit könnte trotz 20-minütiger Spülung mit Helium restlicher Luftsauerstoff im Reaktor sein, was zur Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd geführt haben könnte. Hier wäre eine Untersuchung mit anderen Methoden sinnvoll, um ein weiteres Oxidationsmittel auszuschließen, oder zu identifizieren.

HTC von Benzaldehyd

Bei der HTC von Benzaldehyd wird keine Feststoffbildung, sondern die Entstehung einer trüben Flüssigphase beobachtet. Das HPLC-Chromatogramm ist in Abbildung 5.19 und die Zusammensetzung der Flüssigphase in Tabelle 5.8 gezeigt.

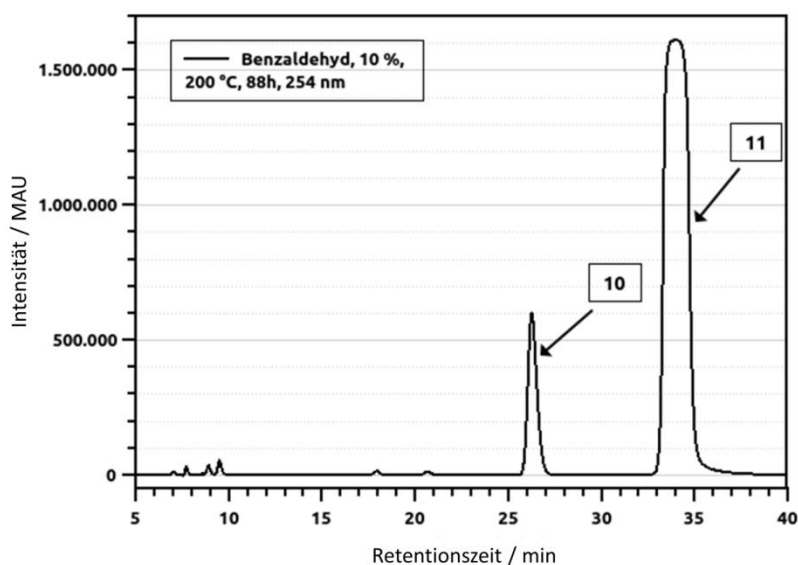


Abbildung 5.19.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer Benzaldehydprobe 11 nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C.

Tabelle 5.8.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von Benzaldehyd 11.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
Benzaldehyd 11	33,4	0,1	15,5
Benzoessäure 10	25,6	0,2	19,6
Benzylalkohol	Spuren		

Die Löslichkeit von Benzoessäure in Wasser beträgt 23,7 mmol l⁻¹ und die von Benzaldehyd 28,3 mmol l⁻¹. Die beobachteten Konzentrationen entsprechen daher der gesättigten Lösung, wodurch sich die Differenz zur eingesetzten Stoffmenge an Edukt erklären lässt. Benzylalkohol ist in Spuren messbar.

In der Flüssigphase werden keine anderen Produkte nachgewiesen, was dafür spricht, dass es sich bei der Trübung um ungelöste Benzoessäure bzw. ungelöstes Benzaldehyd handelt. Diese können deshalb nicht zur Berechnung der Flüssigphasenkonzentration herangezogen werden.

Die Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoessäure unter Normalbedingungen mithilfe von Luftsauerstoff ist bekannt. Durch das Experiment kann bewiesen werden, dass diese Oxidation auch unter hydrothermalen Bedingungen stattfindet. Es kann allerdings keine Aussage getroffen werden, inwieweit im Wasser gelöster Sauerstoff eine Rolle spielt oder ob die Oxidation durch ein anderes Oxidationsmittel hervorgerufen wird. Es wird eine Disproportionierung nach einer Canizzarro-Reaktion beobachtet (vgl. Abbildung 5.20).

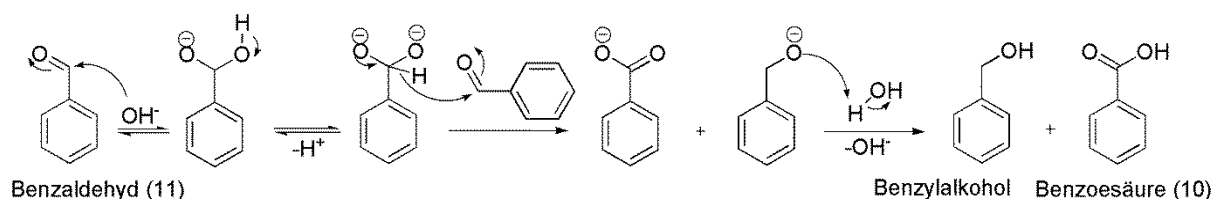


Abbildung 5.20.: Reaktionsschema der Disproportionierung von Benzaldehyd bei 200 °C nach einem Cannizzarro-Mechanismus [Clay 2012a].

Bei dieser Reaktion disproportioniert ein Aldehyd zu einer Carbonsäure und dem entsprechenden Alkohol. Die Reaktion findet im Allgemeinen in basischer Umgebung statt. Aufgrund der erhöhten Autoprotolyse von Wasser unter hydrothermalen Bedingungen kommt es zu einer ausreichenden Konzentration von Hydroxidionen, sodass auch ohne Basenzusatz eine Reaktion beobachtet wird [Vog 1999]. Der Carbonylkohlenstoff des Aldehyds wird nukleophil von einem Hydroxidion angegriffen. Anschließend erfolgt ein Hydrid-Shift auf ein zweites Equivalent Benzaldehyd.

Allerdings wird bei der Canizzarro-Reaktion Alkohol und Säure in äquimolaren Konzentrationen gebildet. Hier wird allerdings eine wesentlich höhere Konzentration an

Benzoessäure beobachtet. Dies spricht dafür, dass Benzylalkohol auf einem anderen Reaktionsweg abgebaut wird

HTC von Benzoessäure

Ein hydrothermaler Abbau von Benzoessäure wird nicht beobachtet (vgl. Abbildung 5.21). Es entsteht lediglich ein weißer Feststoff, bei dem es sich um nicht gelöste Benzoessäure handelt.

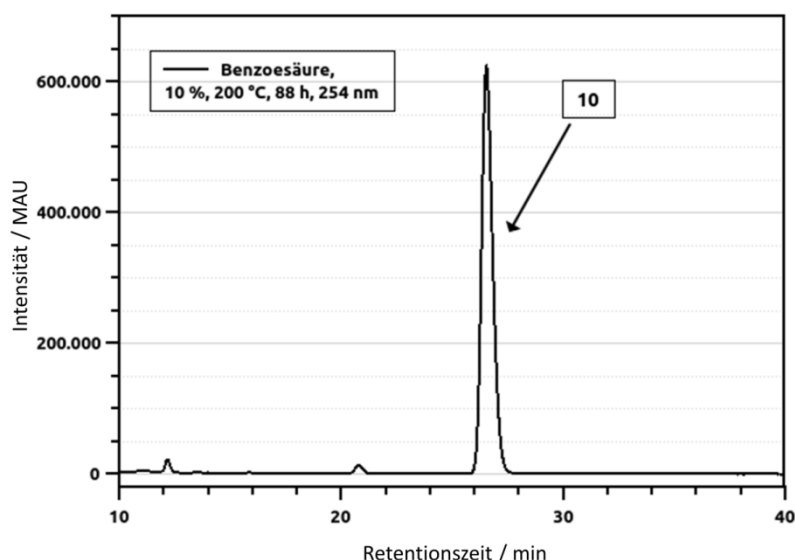


Abbildung 5.21.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer Benzoessäureprobe 10 nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C.

Diese fällt bei Raumtemperatur aus, da die Benzoessäurekonzentration oberhalb des Löslichkeitsgrenze liegt. Unter hydrothermalen Bedingungen bei 200 °C reicht die Temperatur offenbar nicht aus, um Benzoessäure zu decarboxylieren.

Tabelle 5.9.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von Benzoessäure.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
Benzoessäure 10	27,4	$6 \cdot 10^{-2}$	3,1

HTC von Phenol

Die HTC von Phenol zeigte keine Umsetzung. Es ist lediglich eine geringe Menge Öl gebildet worden, wobei 82,6 % Phenol in der wässrigen Phase gelöst sind (vgl. Abbildung 5.22).

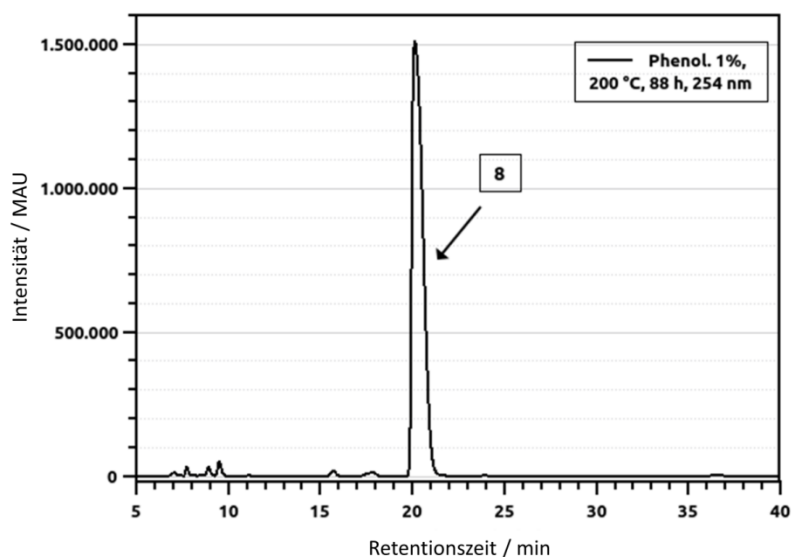


Abbildung 5.22.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer Phenolprobe 8 nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C.

Tabelle 5.10.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von Phenol.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
Phenol 8	111,6	3,5	82,6

Die „ölige Phase“ besteht somit aus geschmolzenem Phenol. Eine Carbonisierung ist nicht zu beobachten. Die in der Massenbilanz der wässrigen Phase fehlenden 17 % Phenol werden in der geschmolzenen Phase vermutet, was aufgrund der geringen Menge nicht untersucht wurde. Allerdings ist davon auszugehen, dass Phenol in Anwesenheit von anderen Modellkomponenten, bei denen Aldehydgruppen vorhanden sind, Phenol/Aldehyd-Harze bildet.

HTC von Guajacol

Wahyudiono et al. beschreiben den Abbau von Guajacol bei 380 - 400 °C, wobei Brenzcatechin, Phenol und o-Cresol entstehen. Des Weiteren wurde die Bildung von Guajacol-Kohle beobachtet [Wah 2011]. Bei der HTC von Guajacol bei 200 °C entsteht eine ölige hellgelbe Flüssigkeit. Eine Feststoffbildung wird nicht beobachtet. Die HPLC-Analyse der Flüssigphase ist in Abbildung 5.23 bzw. Tabelle 5.11 gezeigt.

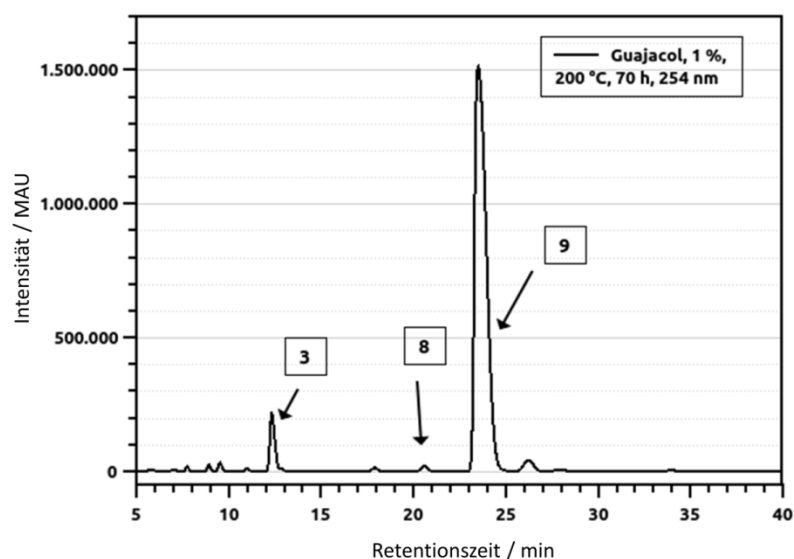


Abbildung 5.23.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer Guajacolprobe 9 nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C.

Tabelle 5.11: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von Guajacol.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
Guajacol 9	119	4,1	30,8
Brenzcatechin 3	10,3	1,4	2,7
Phenol 8	1,01	0,1	0,3

Eine mögliche mechanistische Erklärung, wie aus Guajacol Brenzcatechin entstehen kann, könnte eine nukleophile Substitution zweiter Ordnung sein.

Des Weiteren wird die Bildung von Phenol und das Nebenprodukt Methanol beobachtet. Letzteres wurde allerdings nicht kalibriert, da die Menge an Methanol zu gering ist und unterhalb der Detektionsgrenze liegt. Phenol wird nach dem von Karagöz et al. vorgeschlagenen Mechanismus aus Guajacol gebildet [Kar 2005]. Nach formaler Keto-Enol-Tautomerisierung findet eine Eliminierung der Methoxygruppe statt, was unter der Abspaltung von Formaldehyd geschieht. Dieses steht entweder für Kondensationsreaktionen zur Verfügung und trägt somit zur Polyreaktion bei oder wird zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff abgebaut. Dieser kann wiederum als Reduktionsmittel für weitere Abbaureaktionen zu Verfügung stehen. Beide mechanistischen Vorschläge sind in den Abbildungen 5.24 und 5.25 gezeigt.

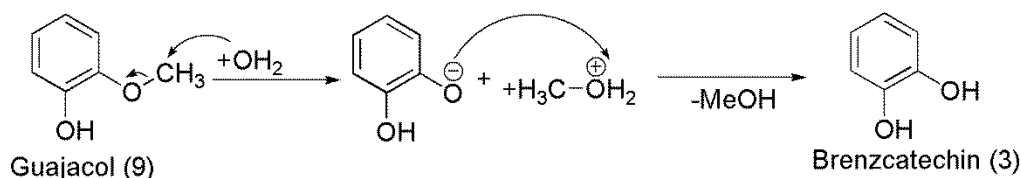


Abbildung 5.24.: Reaktionsschema der Hydrolyse von Guajacol bei 200 °C.

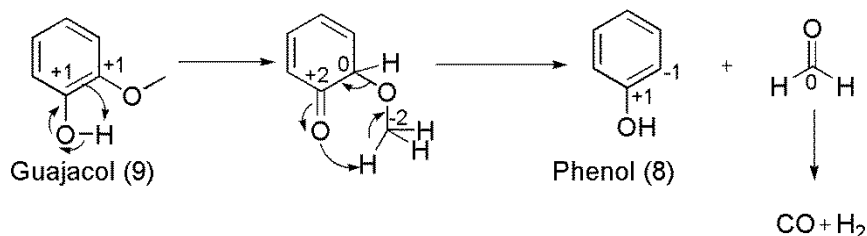


Abbildung 5.25.: Reaktionsschema der Demethanolisierung von Guajacol bei 200 °C [Kar 2005].

Als Hauptprodukte sind Guajacol und Brenzcatechin detektiert worden, weshalb diese für den Abbaumechanismus von Vanillin unter hydrothermalen Bedingungen eine große Rolle spielen.

HTC von 4-Hydroxybenzylalkohol

Die bei der HTC von 4-Hydroxybenzylalkohol entstehende weiße wässrige Phase wurde ebenfalls einer HPLC-Analyse unterzogen (Abbildung 5.26, Tabelle 5.12). Als Produkte werden 4-Hydroxybenzaldehyd und Phenol beobachtet.

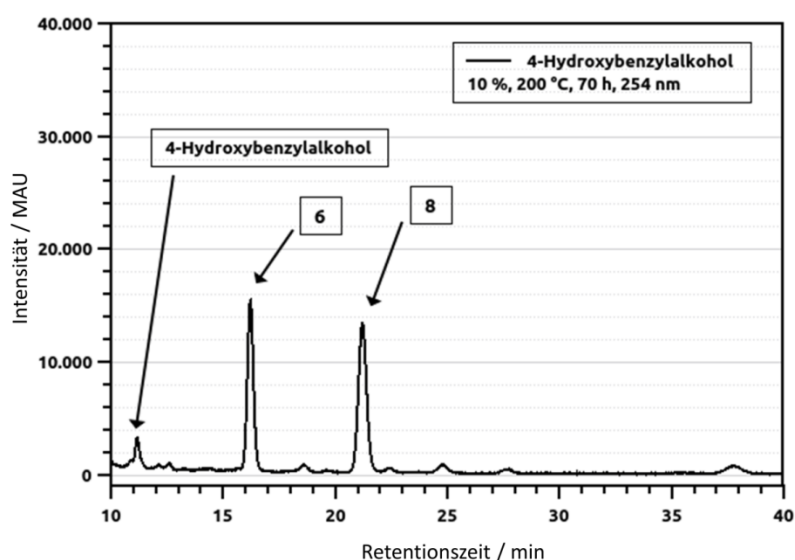


Abbildung 5.26.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer 4-Hydroxybenzylalkohol nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C.

Tabelle 5.12.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von 4-Hydroxybenzylalkohol.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
4-Hydroxybenzaldehyd 6	0,1	$2 \cdot 10^{-5}$	> 0,1
Phenol 8	0,8	0,1	0,1
4-Hydroxybenzylalkohol	Spuren		

Bei diesem Reaktionsnetz ist anzunehmen, dass im ersten Schritt eine Dehydrierung der benzylalkoholischen Gruppe stattfindet (vgl. Abbildung 5.27).

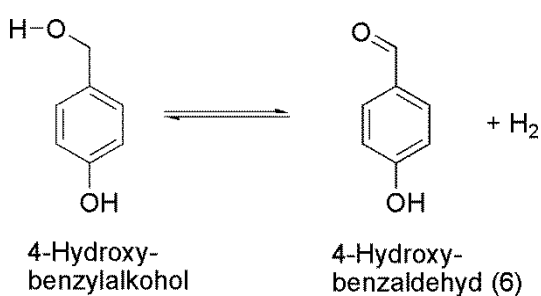


Abbildung 5.27.: Reaktionsschema der Dehydrierung von 4-Hydroxybenzylalkohol bei 200 °C.

Im zweiten Schritt findet offenbar eine Decarbonylierung von 4-Hydroxybenzaldehyd zu Phenol statt (vgl. Abb. 5.28).

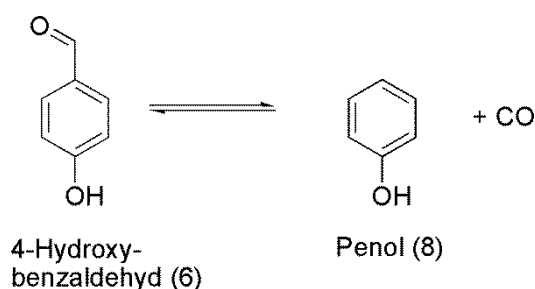


Abbildung 5.28.: Reaktionsschema der Decarbonylierung von 4-Hydroxybenzaldehyd bei 200 °C.

Innerhalb dieses Reaktionsnetzes ist weiterhin eine Cannizzaro-Reaktion zwischen zwei entstehenden 4-Hydroxybenzaldehydmolekülen denkbar. Dabei entstehen zum einen der Alkohol und zum anderen die Carbonsäure, welche direkt zu Phenol decarboxyliert. An dieser Stelle soll nochmals betont werden, dass die gezeigten Reaktionen aufgrund von reiner Beobachtung vermutet werden und nicht bewiesen werden können.

Die genannten Reaktionen werden bei nicht zusätzlich funktionalisierten Aromaten wie Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure nicht beobachtet. Deshalb ist anzunehmen, dass die zusätzlichen Funktionalisierungen der Aromaten eine Rolle für die Carbonisierbarkeit

spielen. Durch diese wird zusätzliche Elektronendichte in das aromatische System induziert, wofür der +M-Effekt der phenolischen Hydroxygruppe verantwortlich ist. Die zusätzliche Elektronendichte schwächt die übrigen Bindungen und setzt die Aktivierungsenergie der Dehydratisierung und Decarbonylierung herab.

HTC von 4-Hydroxybenzaldehyd

Neben der Bildung einer homogenen Flüssigphase wird die Bildung einer Kohle beobachtet. Das HPLC-Chromatogramm der Flüssigphase und die entsprechenden Ausbeuten der Abbauprodukte sind in Abbildung 5.29 und Tabelle 5.13 gezeigt.

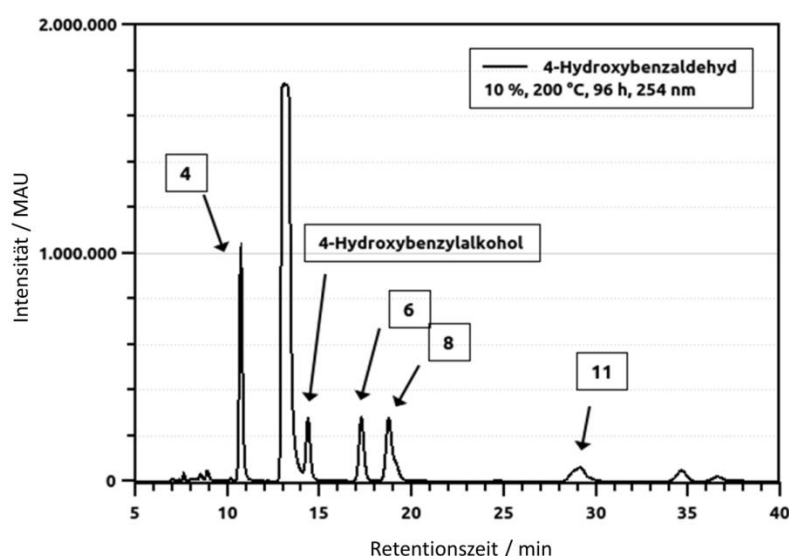


Abbildung 5.29.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer 4-Hydroxybenzaldehydprobe 6 nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C.

Tabelle 5.13.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von 4-Hydroxybenzaldehyd 6.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
Benzaldehyd 11	32,4	0,2	19,6
Phenol 8	5,5	0,5	0,6
4-Hydroxybenzaldehyd 6	34,7	0,2	3,8
4-Hydroxybenzoesäure 4	1,4	0,2	0,2
4-Hydroxybenzylalkohol	Spuren		

Neben der Bildung von 4-Hydroxybenzoesäure durch Oxidation wird die Reduktion zu 4-Hydroxybenzylalkohol beobachtet. Aufgrund der Bildung von 4-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxybenzylalkohol ist ebenfalls eine Canizzarro-Reaktion denkbar. Die Carbonsäure kann

in einem folgenden Schritt zu Phenol decarboxylieren. Weiterhin wird Phenol durch Decarbonylierung von 4-Hydroxybenzaldehyd gebildet. Außerdem wird die Anwesenheit von Benzaldehyd beobachtet, was mechanistisch unter diesen Bedingungen nicht erklärbar ist. Eine Möglichkeit wäre, dass Benzaldehyd mit der gebildeten Kohle im Gleichgewicht steht und deshalb in der Flüssigphase detektiert wird.

Der Umsatz der Reaktion beträgt 96,2 %. Die geringe Ausbeute der Abbauprodukte in der Flüssigphase lässt sich mit der Kohlebildung erklären. Aus den Erkenntnissen können die in Abbildung 5.30 und 5.31 dargestellten Reaktionsschemata für den Abbau von 4-Hydroxybenzaldehyd entwickelt werden.

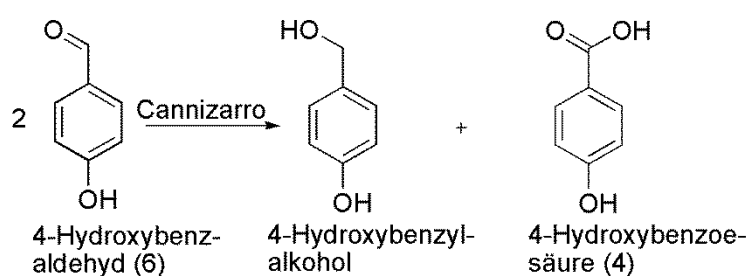


Abbildung 5.30.: Reaktionsschema der Cannizzaro-Reaktion von 4-Hydroxybenzaldehyd bei 200 °C (vgl. Abbildung 5.17).

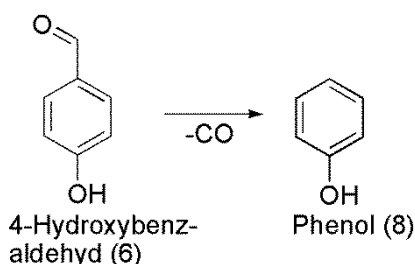


Abbildung 5.31.: Reaktionsschema der Decarbonylierung von 4-Hydroxybenzaldehyd bei 200 °C.

HTC von 4-Hydroxybenzoesäure

Nach dem Öffnen des Reaktors wurde eine starke Blasenbildung beobachtet. Eine Bildung von Kohle konnte nicht festgestellt werden, wobei die Flüssigphase eine ölige Konsistenz aufwies. Das HPLC-Chromatogramm und die Ausbeuten bezüglich der Abbauprodukte in der Flüssigphase sind in Abbildung 5.32 und Tabelle 5.14 gezeigt.

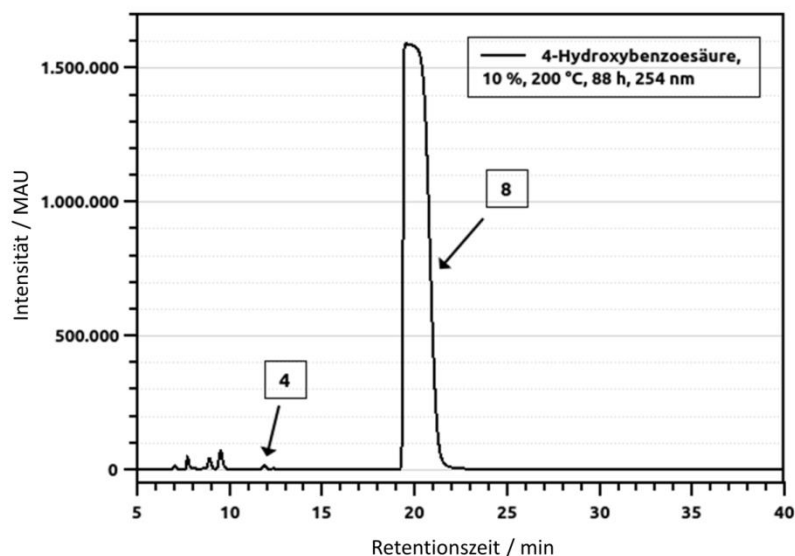


Abbildung 5.32.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer 4-Hydroxybenzoesäureprobe 4 nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C.

Tabelle 5.14.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von 4-Hydroxybenzoesäure 4.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
Phenol 8	694,3	13,8	89,3
4-Hydroxybenzoesäure 4	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	<0,1

Bei der HTC von 4-Hydroxybenzoesäure entsteht in großen Mengen Phenol. Die Gasentwicklung ist somit auf das bei der Decarboxylierung entstehende CO₂ zurückzuführen. Die Reaktion zu Phenol mit einem Umsatz von über 99,9 % ist nahezu vollständig. Abbildung 5.33 zeigt schematisch die Decarboxylierung von 4-Hydroxybenzoesäure.

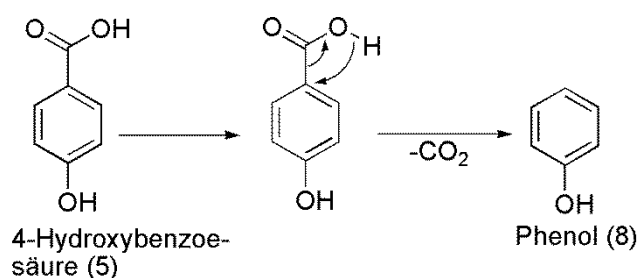


Abbildung 5.33. Reaktionsschema der Decarboxylierung von 4-Hydroxybenzoesäure bei 200 °C.

Offensichtlich ist für die Decarboxylierung ein aktivierter Aromat nötig, da diese bei der Behandlung von Benzoesäure nicht beobachtet wird. Durch die von der Hydroxylgruppe zusätzlich in das aromatische System eingebrachte Elektronendichte kann eine Herabsetzung

der Aktivierungsenergie der Decarboxylierung hervorgerufen werden. Dieser Effekt sollte für die Reaktion von 3,4-Dihydroxybenzoesäure und Vanillinsäure noch ausgeprägter sein.

HTC von 3,4-Dihydroxybenzaldehyd

Bei der HTC von 3,4-Dihydroxybenzaldehyd sollte ein ähnliches Produktspektrum entstehen, wie bei der HTC von Vanillin, da 3,4-Dihydroxybenzaldehyd das Hydrolyseprodukt von Vanillin ist. Abbildung 5.34 zeigt das HPLC-Chromatogramm.

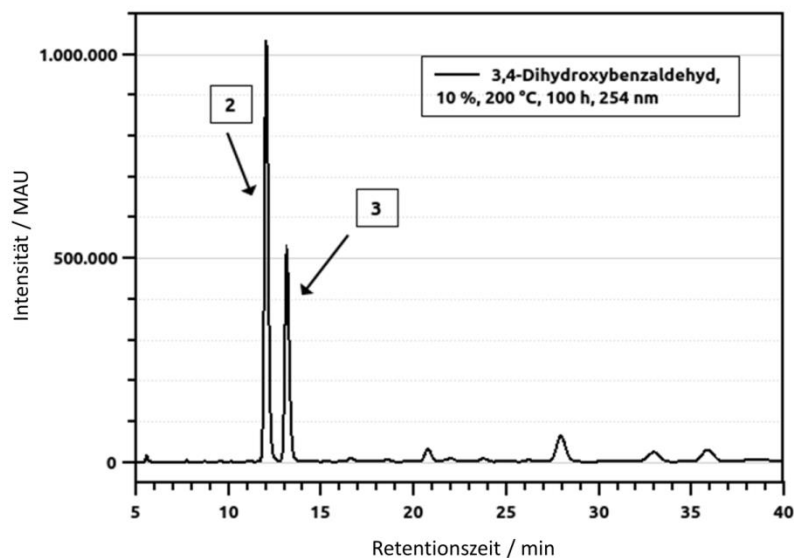


Abbildung 5.34.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer 3,4-Dihydroxybenzaldehydprobe 2 nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C.

Tabelle 5.16.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von 3,4-Dihydroxybenzaldehyd 2.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
3,4-Dihydroxybenzaldehyd 2	5,1	0,1	0,7
Brenzcatechin 3	38,4	2,7	5,3

Mit einem Umsatz von 99,3 % läuft die Reaktion nahezu vollständig ab. Als Hauptprodukt entsteht Brenzcatechin, aus dem sich nach dem in Abbildung 5.33 gezeigten Mechanismus Phenol bildet. Dieses kann über eine Cannizzaroreaktion entstehen, bei der aus zwei 3,4-Dihydroxybenzaldehydmolekülen der entsprechende Alkohol und die Säure gebildet wird. Diese decarboxyliert anschließend zu Brenzcatechin (vgl Abb 5.35).

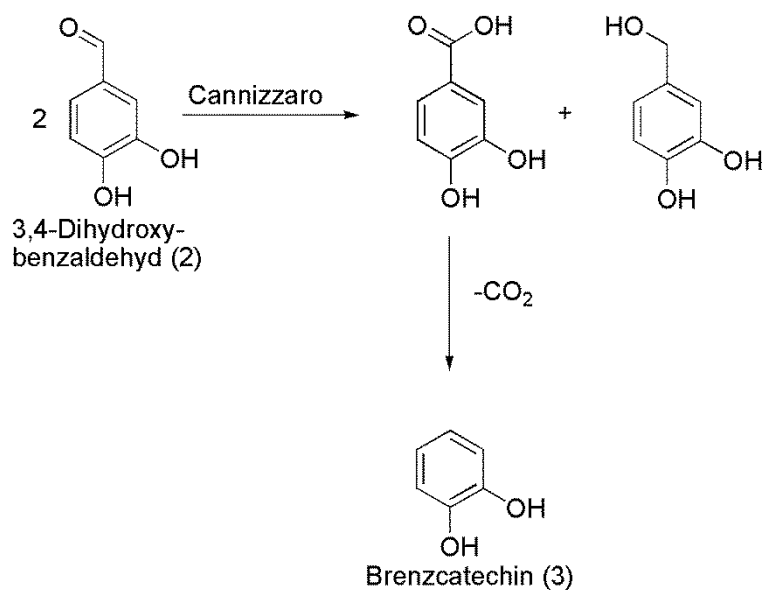


Abbildung 5.35.: Cannizzaroreaktion von 3,4-Dihydroxybenzaldehyd zu 3,4-Dihydroxybenzoesäure und 3,4-Dihydroxybenzylalkohol bei 200 °C und anschließender Decarboxylierung von 3,4-Dihydroxybenzoesäure zu Brenzcatechin.

Weiterhin könnte die Bildung von Brenzcatechin über eine Decarbonylierung von 3,4-Dihydroxybenzaldehyd stattfinden.

HTC von 3,4-Dihydroxybenzoesäure

Bei der Reaktion wurde eine nicht zu bestimmende Ausbeute an feinen kohleartigen Schwebstoffen in der klaren Flüssigphase festgestellt. Der Umsatz an 3,4-Dihydroxybenzoesäure beträgt 99,9 %, wobei das Hauptprodukt Brenzcatechin ist (vgl. Abbildung 5.36), was durch Decarboxylierung entstanden ist. Diese Annahme wird durch die starke Gasentwicklung gestützt.

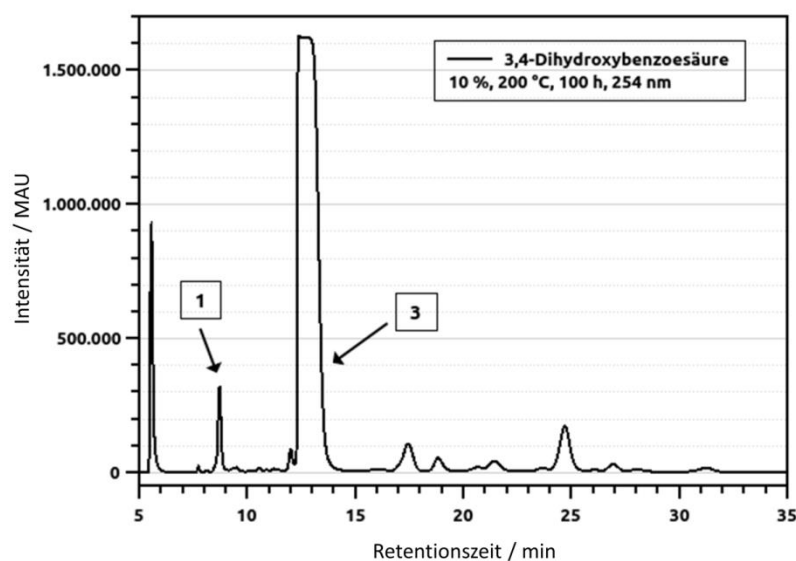


Abbildung 5.36.: HPLC-UV/Vis-Chromatogramm der wässrigen Phase einer 3,4-Dihydroxybenzoesäureprobe 1 nach der hydrothermalen Reaktion bei 200 °C.

Tabelle 5.17.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von 3,4-Dihydroxybenzoesäure 1.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
3,4-Dihydroxybenzoesäure 1	0,4	$8 \cdot 10^{-5}$	0,1
Brenzcatechin 3	966	23	~100

Die Kalibrierung der Substanz wurde allerdings nur bis 1 % (g g⁻¹) vorgenommen. Eine Gültigkeit der Kalibrierkurve in diesem Konzentrationsbereich ist daher nicht anzunehmen. Dennoch kann mit einer größeren Varianz von einer vollständigen Reaktion zu Brenzcatechin ausgegangen werden. In Abbildung 5.37 ist die Decarboxylierung von 3,4-Dihydroxybenzoesäure schematisch dargestellt.

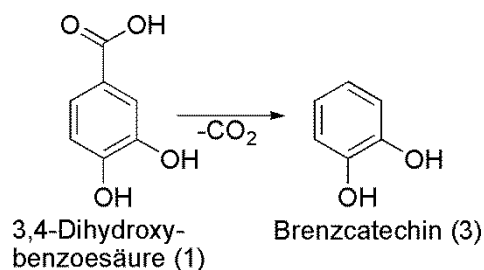


Abbildung 5.37.: Reaktionsschema der Decarboxylierung von 3,4-Dihydroxybenzoesäure bei 200 °C.

HTC von 4-Hydroxy-3-Methoxybenzylalkohol

Bei der HTC von 4-Hydroxy-3-Methoxybenzylalkohol ist eine Kohlebildung mit einem Umsatz von 99,9 % zu beobachten. Das HPLC-Chromatogramm ist in Abbildung 5.38 dargestellt.

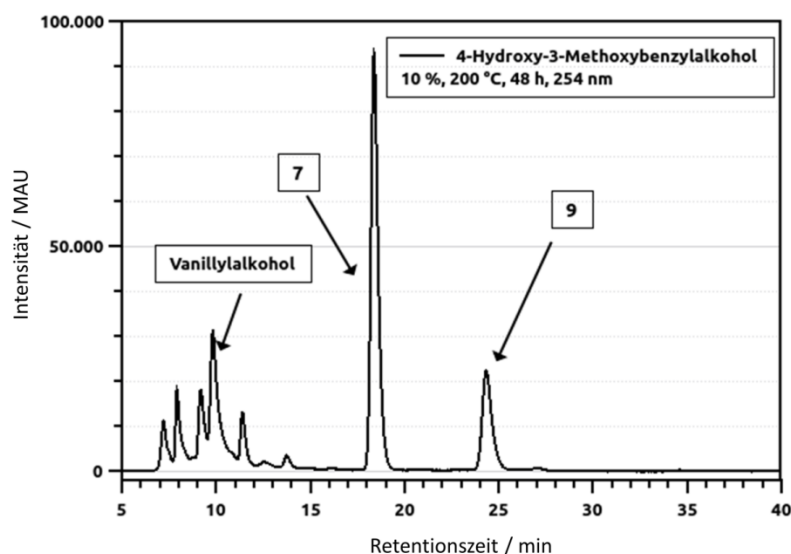


Abbildung 5.38.: HPLC-Chromatogramm der Flüssigphase nach hydrothormaler Behandlung von 4-Hydroxy-3-Methoxybenzylalkohol bei 200 °C.

Tabelle 5.18.: Zusammensetzung der Flüssigphase des hydrothermalen Abbaus von 4-Hydroxy-3-Methoxybenzylalkohol.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
Guajacol	1,1	0,2	0,1
Brenzcatechin	0,8	0,1	0,1
Vanillin	1	0,2	0,1

4-Hydroxy-3-Methoxybenzylalkohol könnte dabei im ersten Schritt zu Vanillin dehydriert werden. Allerdings ist auch hier die Frage, ob diese ohne Anwesenheit eines Wasserstoffakzeptors in dieser Form stattfindet, oder ob restlicher Luftsauerstoff im Reaktor vorhanden war.

Im Anschluss können nun zwei Vanillinmoleküle durch eine Cannizzaro-Reaktion zum Alkohol und zur Säure reagieren. Die Säure kann wiederum zu Guajacol decarboxylieren. Weiterhin ist eine Decarbonylierung von Vanillin zu Guajacol, welches über den oben vorgeschlagenen S_N2-Mechanismus zu Brenzcatechin weiter reagieren könnte. Eine Hydrolyse von Vanillin zu 3,4-Dihydroxybenzaldehyd wird nicht beobachtet (vgl. Abb. 5.39).

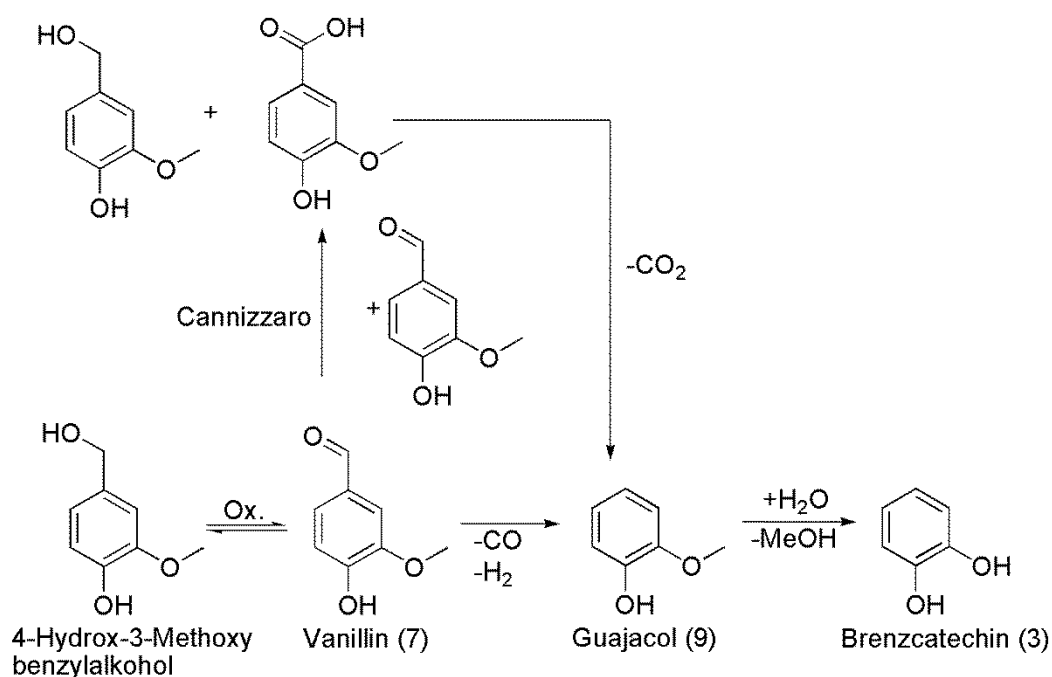


Abbildung 5.39.: Abbau des 4-Hydroxy-3-Methoxybenzylalkohol bei 200 °C.

Mit 1 mmol l^{-1} ist die Vanillinkonzentration in der Flüssigphase sehr gering. Aus der Massenbilanz müssen sich 99,7 % des Kohlenstoffs in der Kohle befinden. Vanillin bildet sich aus 4-Hydroxy-3-Methoxybenzylalkohol und reagiert zu Guajacol und einer Kohle weiter (vgl. Abbildung 5.39).

HTC von Vanillinsäure

Das Verhalten von Vanillinsäure unter hydrothermalen Bedingungen wird von Gonzales et al. beschrieben. Bei 280 bis 350 °C decarboxylierte Vanillinsäure dabei zu Guajacol [Gon 2004]. Anschließend wird dieses anschließend zu Brenzcatechin hydrolysiert. Auch dies könnte nach dem oben vorgestellten $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ablaufen. Beim Öffnen des Reaktors ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten, welche auch nach mehreren Minuten nicht nachlässt. Es wurde keine Feststoffbildung festgestellt. Allerdings ist eine gelbtrübe Flüssigphase zu beobachten. Das entsprechende HPLC-Chromatogramm ist in Abbildung 5.40 gezeigt.

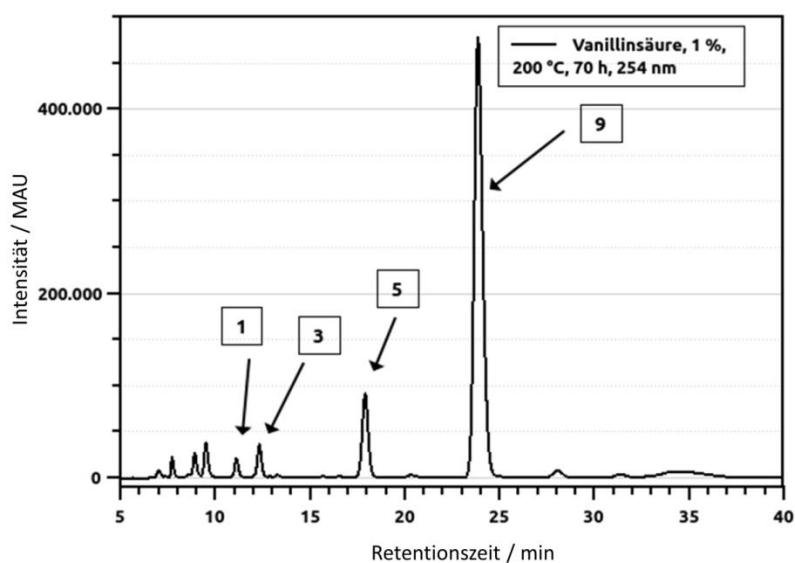


Abbildung 5.40.: HPLC-Chromatogramm der Flüssigphase nach hydrothormaler Behandlung von Vanillinsäure.

Tabelle 5.19.: Zusammensetzung der Flüssigphase nach hydrothormaler Behandlung von Vanillinsäure.

Komponente	Konzentration / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
Guajacol 9	30,5	1,8	59,4
Brenzcatechin 3	0,87	$2,4 \cdot 10^{-3}$	1,7
Vanillinsäure 5	0,26	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,5
3,4-Dihydroxybenzoesäure 1	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,1

Die starke Gasentwicklung und die hohe Ausbeute an Guajacol sprechen für den von Gonzales et al. vorgeschlagenen und in Abbildung 5.41 gezeigten Mechanismus [Gon 2004].

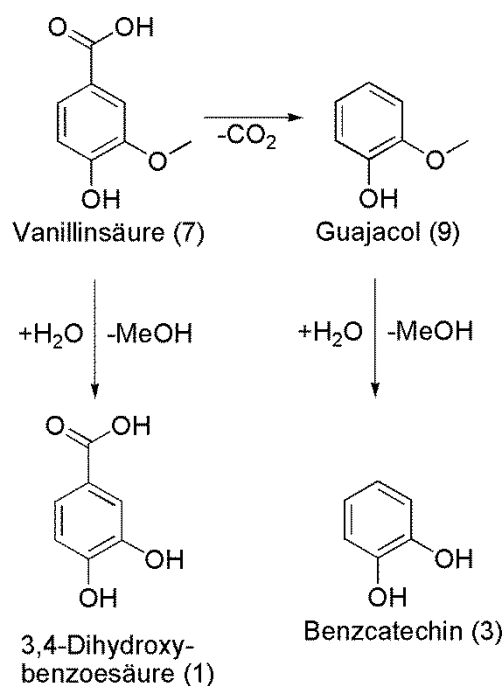


Abbildung 5.41.: Reaktionsschema des Abbaus von Vanillinsäure bei 200 °C.

5.2.3. Mechanistischer Zusammenhang der Abbauprodukte bei der HTC von Vanillin

Ausgehend von den im vorherigen Kapitel beschriebenen Reaktionswegen kann ein Reaktionsnetz postuliert werden, nach dem Vanillin unter hydrothermalen Bedingungen abgebaut wird. Neben den Reaktionen zu den monomeren Abbauprodukten in der wässrigen Phase wird die Bildung einer Vanillin-Kohle beobachtet. Diese findet über s.g. Polyreaktionen statt, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird. Ausgehend von Vanillin zu den monomeren Abbauprodukten können neben Decarboxylierungen (a.), Disproportionierungen (b.), Hydrolysen (c.), Demethanolisierungen (d.) [Kar 2005] und Decarbonylierungsreaktionen (e.) nachgewiesen werden.

Weiterhin werden in der Flüssigphase monomere Abbauprodukte gefunden, die aus einer Dehydratisierung phenolischer Aromaten resultieren. Wie diese Dehydratisierungen stattfinden kann mechanistisch nicht erklärt werden.

Anhand der durchgeführten hydrothermalen Carbonisierungen von Vanillin und dessen monomeren Abbauprodukten kann folgender Mechanismus postuliert werden (vgl. Abb. 5.42).

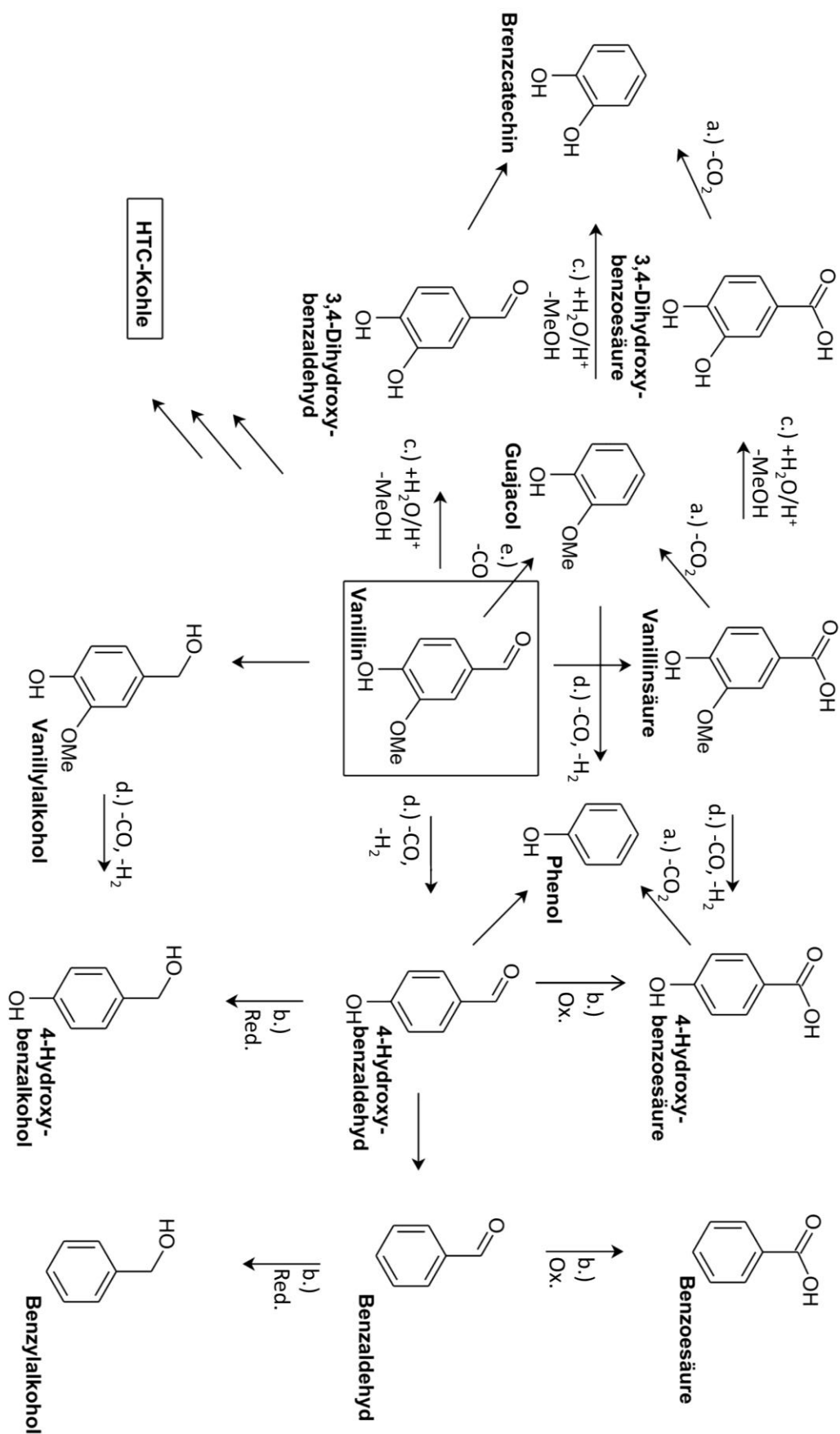


Abbildung 5.42.: Reaktionsnetz des hydrothermalen Abbaus bei 200 °C von Vanillin zu den monomeren Abbauprodukten in der wässrigen Phase.

Die Reaktion von 4-Hydroxybenzaldehyd zu Benzaldehyd kann mechanistisch nicht erklärt werden, ist aber beobachtet worden. Eine Möglichkeit wäre, dass hier Benzaldehyd aus der bereits bestehenden Kohle gelöst wird und somit in der Flüssigphase zu finden ist.

Bei Betrachtung der Stoffmengenbilanz fällt allerdings auf, dass der Flüssigphase eine untergeordnete Bedeutung beizumessen ist. Nach 96 h beträgt die Summe der monomeren Abbauprodukte in der Flüssigphase lediglich $6,87 \text{ mmol l}^{-1}$ (vgl. Tabelle 5.6). Aus der eingesetzten Stoffmenge an Vanillin ($0,73 \text{ mol l}^{-1}$) lässt sich eine Kohlenstoffeffizienz bezüglich der Flüssigphase von $< 1 \%$ berechnen. Der Großteil des Vanillins ist über Polyreaktionen zu Kohle abreagiert. Des Weiteren ist denkbar, dass Reaktionen wie Decarbonylierungen, Decarboxylierungen, etc. auch an den funktionellen Gruppen der Kohle stattfinden können.

Um ein Verständnis für die Kohlebildung bzw. für die Entwicklung eines 3D-Kohlegerüsts während der HTC von Vanillin zu ermitteln, wird im folgenden Abschnitt auf die HTC von Vanillin unter Zugabe von Phenol eingegangen.

5.2.4. Bildung der Kohle

Der Einfluss von Phenol auf die Reaktionen von Lignin und Cellulose ist bereits in der Literatur beschrieben worden (vgl. Abschnitt 3.5.7). Dabei wird Phenol als Abfangreagenz beschrieben, welches die Carbonisierung verhindert und somit die Bildung flüssiger Produkte fördert.

Ziel der Experimente ist die Unterbindung der Kohlebildung während der HTC, um in der Flüssigphase Hinweise auf Di- Tri- oder Oligomere zu finden. Über diese Di- Tri- oder Oligomere ist der Aufbau eines 3D-Kohlegerüsts möglich und der Mechanismus der Kohlebildung bei der HTC von Vanillin könnte beschrieben werden.

Um den Einfluss von Phenol auf die Carbonisierung von Vanillin zu untersuchen, wurde eine Mischung aus 7% (g g^{-1}) Phenol mit 3% (g g^{-1}) Vanillin in Wasser für 47 h bei 200°C hydrothermal carbonisiert. Dabei wurde keine Kohlebildung beobachtet. Stattdessen bildet sich ein braunes Öl, das schlecht in Wasser, aber leicht in polaren organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die wässrige Phase ist milchig weiß getrübt. Sie wurde von der organischen Phase getrennt, mit saurem Ionentauscher behandelt und anschließend mittels HPLC untersucht. Die ölige Phase wird in Aceton aufgenommen und ebenfalls mittels HPLC charakterisiert.

Abbildung 5.43 zeigt die beiden HPLC-Chromatogramme der öligen- und der wässrigen Phase.

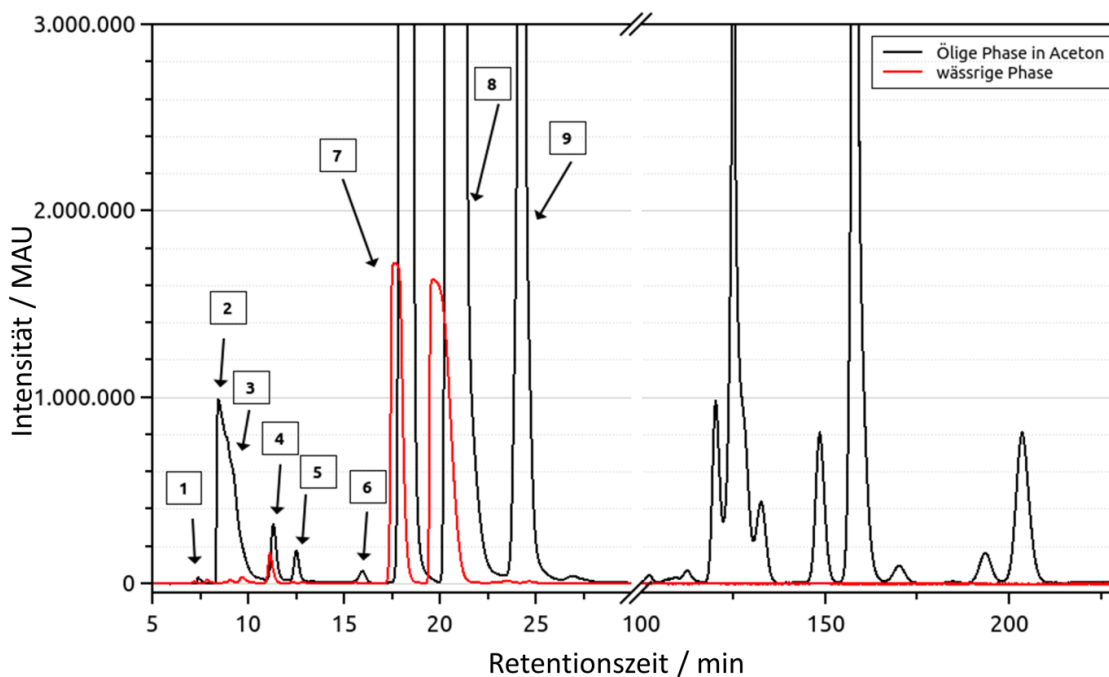


Abbildung 5.43.: HPLC-Chromatogramm der wässrigen (254 nm) und öligen Phase (190 nm) einer Probe von 3% (g g^{-1}) Vanillin und 7% (g g^{-1}) Phenol unter hydrothermalen Bedingungen (HTC, 200 °C). Dabei ist zu beachten, dass die Verschiebung der Retentionszeiten der Signale auf die unterschiedliche chemische Umgebung der jeweiligen Moleküle zurückzuführen ist.

Zusammensetzung der öligen Phase

Neben den in Tabelle 5.20 zusammengefassten Abbauprodukten enthält die ölige Phase noch weitere Signale, welche aufgrund ihrer Retentionszeit auf höhermolekulare Spezies schließen lassen.

Tabelle 5.20.: Zusammensetzung der öligen Phase der HTC von Vanillin und Phenol (1:2).

Komponente	Konzentration / mmol l^{-1}	Abweichung / mmol l^{-1}
Vanillin	5,8	5,1
Phenol	12,8	8,8
Guajacol	1	0,8

Neben Vanillin und Phenol kann in der wässrigen Phase auch Guajacol identifiziert werden. Eine quantitative Bestimmung ist allerdings nicht möglich. Auf die bereits erwähnten höhermolekularen Spezies wird später eingegangen.

Zusammensetzung der wässrigen Phase

Anhand der HPLC-Analyse wird deutlich, dass in der wässrigen Phase neben Vanillin und Phenol auch Abbauprodukte enthalten sind. Diese sind in Tabelle 5.21 zusammengefasst.

Tabelle 5.21.: Zusammensetzung der wässrigen Phase der HTC von Vanillin und Phenol (1:2).

Komponente	Konzentration c_0 / mmol l ⁻¹	Konzentration c_t / mmol l ⁻¹	Abweichung / mmol l ⁻¹	Ausbeute / %
3,4-Dihydroxybenzoesäure		$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	> 0,1
3,4-Dihydroxybenzaldehyd		2,1	$2 \cdot 10^{-2}$	0,9
Brenzcatechin		0,9	0,2	0,4
4-Hydroxybenzaldehyd		0,3	$1 \cdot 10^{-3}$	0,1
Vanillin	246,7	22,2	5,8	9
Phenol	788,5	395,5	8,8	50,2
Guajacol		7,9	0,8	3,2

Während der Umsatz bezüglich Vanillin 91 % beträgt, ist er bezüglich Phenol bei 49,8 %. Bilanziert man die eingesetzten Stoffmengen von Vanillin und Phenol in der wässrigen Phase, kann festgestellt werden, dass 393 mmol l⁻¹ Phenol sowie 224,5 mmol l⁻¹ Vanillin umgesetzt werden. Allerdings werden davon 11,2 mmol l⁻¹ Vanillin nach den bereits diskutierten Mechanismen zu Abbauprodukten umgesetzt. Davon ausgehend, dass Vanillin mit Phenol reagiert, kann über die umgesetzte Menge die Stöchiometrie der Reaktion abgeleitet werden. Aus diesen Überlegungen resultiert eine Reaktion von 1,84 +/- 0,1 mol Phenol mit 1 mol Vanillin.

5.2.5. Mechanismus der Kohlebildung bei der HTC von Vanillin

Wird die HTC von Vanillin in Anwesenheit von Phenol durchgeführt, so wird Vanillin nach dem diskutierten Mechanismus zu den gezeigten Abbauprodukten defunktionalisiert. Dabei wird keine Kohlebildung beobachtet. Neben einer milchig weißen Flüssigphase wird ein rotbraunes Öl erhalten.

Eine Bilanz ausgehend von der umgesetzten Stoffmenge an Phenol zu umgesetzten Stoffmenge Vanillin ergibt die Stöchiometrie der Ölbildung:

$$\frac{\Delta c_{t, Van}}{\Delta c_{t, Phe}} = \frac{c_{0, Van} - c_{t, Van}}{c_{0, Phe} - c_{t, Phe}} = 0,56 \approx \frac{1}{2} \quad (5.3)$$

Diese kann allerdings nur aufgrund der wässrigen Phase aufgestellt werden. Diese Stöchiometrie legt den Schluss nahe, dass ein Vanillinmolekül mit je zwei Phenolmolekülen reagiert.

Lin et al. und Okuda et al. haben Reaktionen dieser Art unter hydrothermalen Bedingungen bereits beschrieben (vgl. Abschnitt 3.6.7) [Lin 2004, Oku 2004]. Anhand dieser Betrachtungen kann dieser Mechanismus auch für Vanillin angenommen werden.

Dabei handelt es sich analog zu einer Friedel-Crafts-Acylierung um eine elektrophile Substitution. Der Carbonylkohlenstoff wird dabei sauer katalysiert aktiviert und fungiert deshalb als Elektrophil. Durch das freie Elektronenpaar phenolischer Verbindungen am Sauerstoffatom, kann sich eine weitere mesomere Grenzstruktur ausbilden, weshalb die Elektronendichte steigt. Aus diesem Grund kann das Nukleophil Phenol am elektrophilen Carbonylkohlenstoff des Vanillins angreifen. Aufgrund der Mesomerie des Phenols findet dieser Angriff entweder in *ortho*- oder *para*-Position zur Hydroxygruppe statt [Cla 2012b].

Durch die Substitution wird ein an der Stelle des Carbonylkohlenstoff entstehendes Carbokation stabilisiert, sodass eine Substitution durch einen erneuten nucleophilen Angriff möglich wird. Da der nucleophile Angriff entweder in *ortho*- oder *para*-Position erfolgen kann, resultieren vier mögliche Konstitutionsisomere. Davon sind zwei konfigurationsäquivalent. Es ist jedoch anzunehmen, dass die freie Drehbarkeit gehemmt ist. Die Reaktion kann mit dem in Abbildung 5.44 gezeigten Mechanismus beschrieben werden.

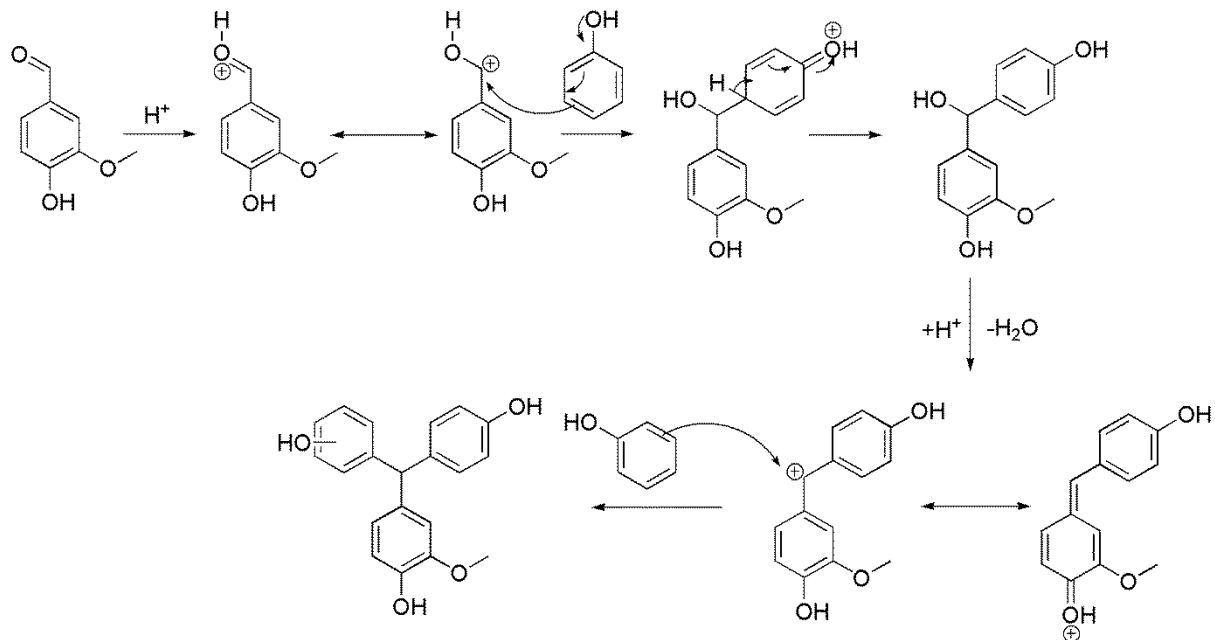


Abbildung 5.44.: Reaktionsschema der Reaktion von Phenol und Vanillin unter hydrothermalen Bedingungen.

Die beschriebene Spezies der Summenformel $C_{20}H_{18}O_4$ hat eine Molare Masse von 322 g mol^{-1} . Sie leitet sich von Triphenylmethan ab, welches der Grundkörper einer Reihe von

Farbstoffen- u.a. Phenolphthalein oder Phenolrot ist. Die rotbraune Farbe der öligen Phase liefert somit ein Indiz für die Bildung solcher Strukturen.

Durch GC-MS-Experimente konnte die postulierte Struktur bestätigt werden. Abbildung 5.45 zeigt das entsprechende GC-Chromatogramm. Bei einer Retentionszeit von 30,9 min ist hier im MS-Spektrum ein Molekül mit einem m/z -Verhältnis von 322 g mol^{-1} identifizierbar. Des Weiteren werden die Fragmente Guajacol ($m/z = 124 \text{ g mol}^{-1}$), Phenol ($m/z = 94 \text{ g mol}^{-1}$) und Di-(4-Hydroxyphenyl)methan ($m/z = 180 \text{ g mol}^{-1}$) beobachtet.

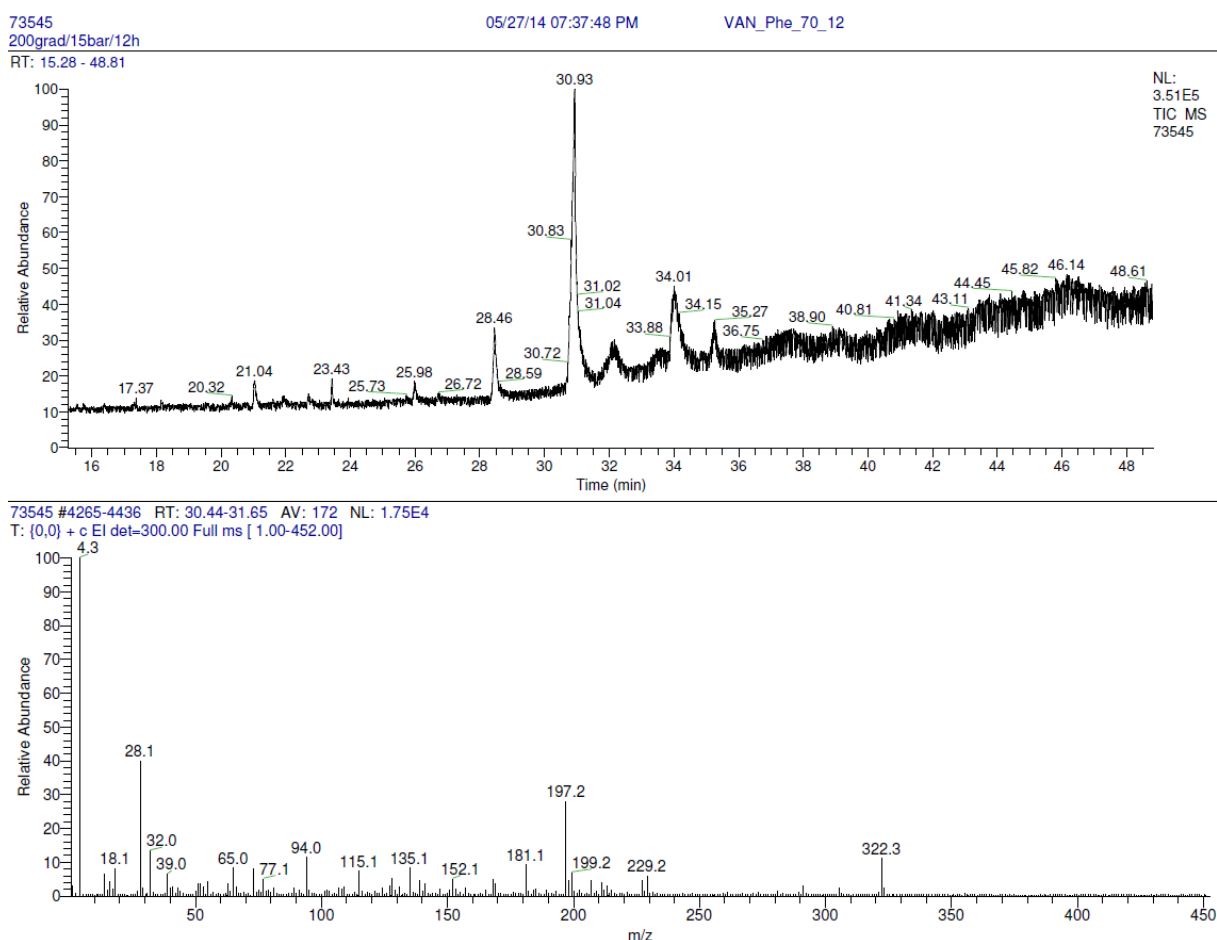


Abbildung 5.45.: GC-Chromatogramm der Flüssigphase der HTC von 3 % (g g^{-1}) Vanillin, 7 % (g g^{-1}) Phenol in 90 % (g g^{-1}) Wasser bei 200 °C nach 12 h. Das MS-Spektrum wurde bei einer Retentionszeit von 30,9 min aufgenommen.

Die aus diesen Betrachtungen erhaltenen Informationen lassen sich auf die HTC von Vanillin übertragen. Durch die hohe Funktionalisierung von Vanillin kann es ebenfalls zu einer Polyreaktion kommen, welche zum Aufbau eines 3D-Kohle-Gerüsts führt. Dabei wird im ersten Schritt ein Vanillin-Trimer gebildet. Dieses Trimer verfügt wiederum über zwei Carbonylfunktionen durch die eine Vernetzung mit weiteren Vanillinmolekülen oder bereits im Reaktionsgemisch vorhandenen monomeren Abbauprodukten möglich ist. Durch weitere

Defunktionalisierung wird dann Biokohle erhalten. Der beschriebene Zusammenhang ist in Abbildung 5.46 dargestellt.

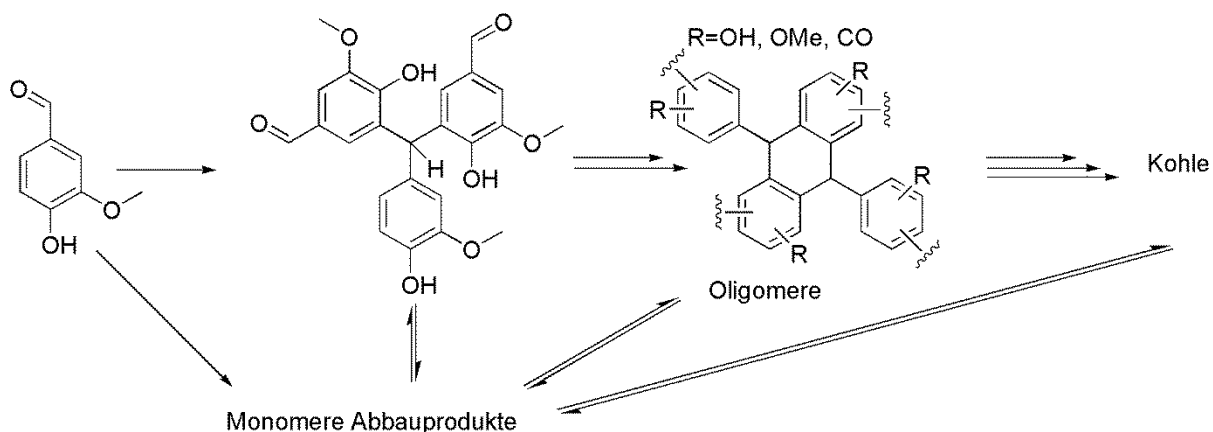


Abbildung 5.46.: Reaktionsschema der Polyreaktion, welche zur Kohlebildung führt. Die Abbauprodukte sind in Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 gezeigt.

Dabei ist anzumerken, dass neben der Bildung auch eine Abspaltung der verschiedenen Abbauprodukte aus der oligomeren Struktur oder der Biokohle möglich ist. Des Weiteren können neben Vanillin und Phenol auch weitere Abbauprodukte in das Kohlenetz eingebaut werden bzw. zu einer oligomeren Struktur reagieren, wobei auch hier ein Gleichgewicht zwischen Ein- und Ausbau wahrscheinlich ist. Die Ausbildung eines Gleichgewichts wird bei 200 °C nach einer Reaktionszeit von 100 h beobachtet.

5.2.6. Kinetik des hydrothermalen Abbaus von Vanillin

In diesem Kapitel wird auf die Kinetik des hydrothermalen Abbaus von Vanillin eingegangen. Alle Experimente wurden bei einer Temperatur von 200 °C mit einem Massenanteil von 10 % (g g^{-1}) durchgeführt. In Tabelle 5.22 sind die Beobachtungen aufgelistet.

Tabelle 5.22.: Beobachtungen bei der HTC von Vanillin.

Reaktionszeit / h	Flüssigphase	Festphase
2-8	Leicht gelb getrübt	Rotbraunes Öl
8-12	Leicht gelb getrübt	Viskoser Rückstand
12-48	Klar	Feste schwarze Kohle, schlecht löslich in polaren Lösungsmitteln

Abbildung 5.47 zeigt die Änderung der Vanillinkonzentration in der Flüssigphase in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

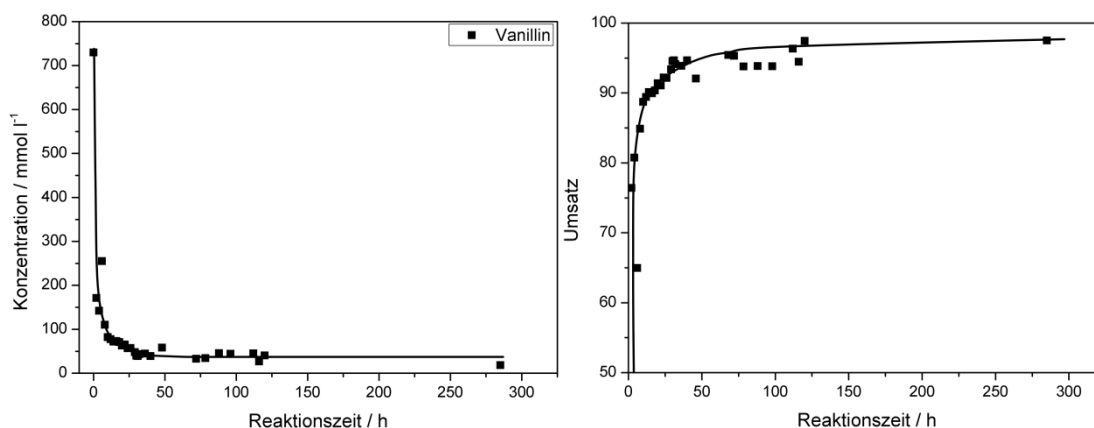
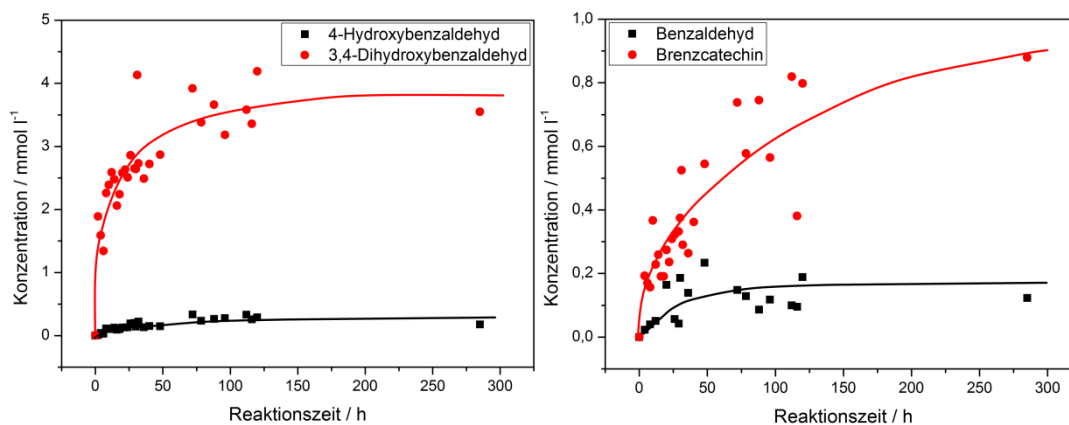


Abbildung 5.47.: Vanillinkonzentration und Umsatz an Vanillin in der Flüssigphase in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Die Anfangskonzentration von Vanillin beträgt $0,73 \text{ mol l}^{-1}$, wobei nach 12 h noch $40,4 \text{ mmol l}^{-1}$ nachgewiesen werden, was einem Umsatz von 94,6 % entspricht. Aus Abbildung 5.47 wird ersichtlich, dass Vanillin unter hydrothermalen Bedingungen schnell abgebaut wird. Nach 2 h liegen nur noch 170 mmol l^{-1} vor und nach 40 h beträgt der Umsatz der HTC von Vanillin bereits 90 %.

In Abbildung 5.48 sind weiterhin die Konzentrationen von 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, Benzaldehyd, Brenzcatechin und Guajacol in Abhängigkeit der Reaktionszeit gezeigt.



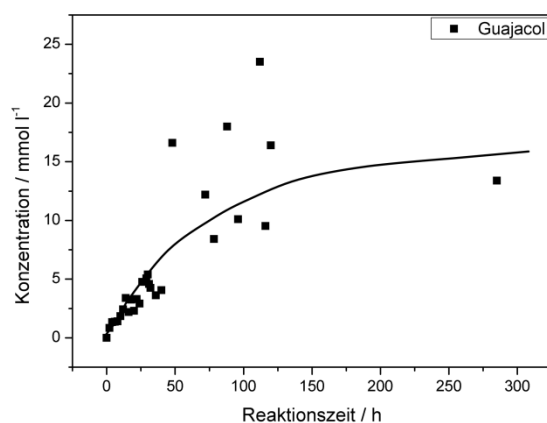


Abbildung 5.48.: Konzentrationen von 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, Benzaldehyd, Brenzcatechin und Guajacol in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Bezüglich der Konzentration von Guajacol bildet sich nach etwa 100 h ein stationärer Zustand aus. Bis zu einer Reaktionszeit von 50 h ist der Konzentrationsverlauf gut mit einer Sichtlinie zu beschreiben. Die größere Varianz bei längeren Reaktionszeiten spricht für eine Transportlimitierung. Da allerdings homogene Flüssigphasen nicht einer Transportlimitierung unterliegen können, ist davon auszugehen, dass sich Guajacol neben der Decarbonylierung von Vanillin oder der Decarboxylierung von Vanillinsäure auch aus Kohle oder der oligomeren Struktur bildet. Auch die reaktionszeitabhängigen Brenzcatechin- und 3,4-Dihydroxybenzaldehydkonzentrationen weisen ab etwa 100 h einen stationären Zustand auf. Daraus kann gefolgert werden, dass diese Spezies aus anderen Abbauprodukten in gleichem Maße gebildet werden, wie sie selbst abreagieren. Allerdings können sich diese Spezies auch aus den oligomeren Strukturen durch Herauslösen dieser monomeren Abbauprodukte bilden.

Abbildung 5.49 zeigt die Konzentrationen von Phenol, Vanillinsäure, Benzoessäure und 3,4-Dihydroxybenzoessäure in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

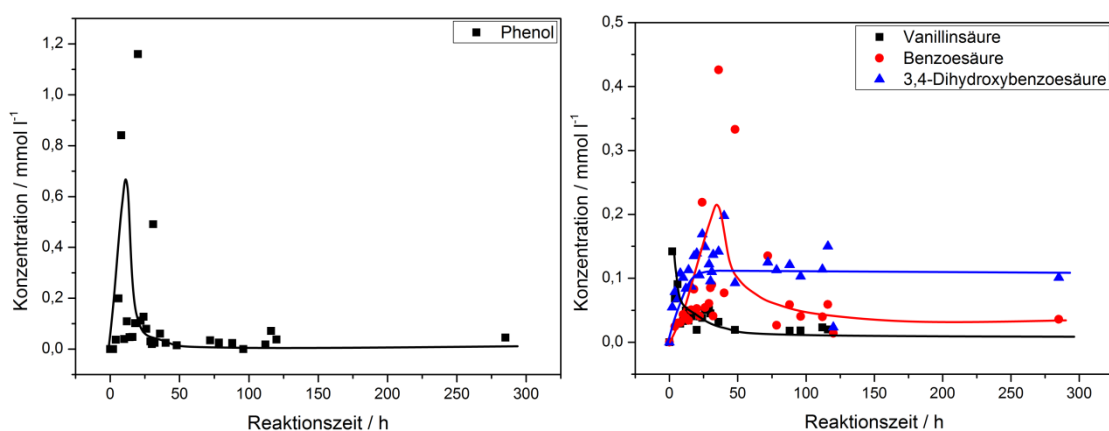


Abbildung 5.49.: Konzentrationen von Phenol, Vanillinsäure, Benzoessäure und 3,4-Dihydroxybenzoessäure in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Für Phenol ist nach einem Konzentrationsanstieg ein Abfallen der Konzentration zu beobachten, was für eine Folgereaktion spricht. Da Phenol allerdings nicht hydrothermal carbonisiert, ist davon auszugehen, dass Phenol in das Kohlenetz eingebaut wird. Bezüglich Vanillinsäure ist hier eine Decarboxylierung zu Guajakol denkbar (vgl. Abschnitt 5.2.2). Da Phenol unter hydrothermalen Bedingungen in Abwesenheit anderer Edukte keine Reaktion eingeht, ist hier der Einbau von Phenol in die Kohle denkbar.

5.2.7. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt werden die im Kapitel 5.2 erworbenen Erkenntnisse zusammengefasst. Die Untersuchung der Flüssigphase zeigte ein breites Spektrum an monomeren Abbauprodukten, die während der HTC von Vanillin sowohl durch Dehydratisierungen, Hydrolysen, Decarboxylierungen, Decarbonylierungen, als auch verschiedene Arten von Redoxreaktionen entstehen. Durch die Untersuchung der Carbonisierungen jedes dieser monomeren Abbauprodukte konnten diese in einen mechanistischen Zusammenhang gebracht werden (Abschnitt 5.2.1).

Durch die Zugabe von Phenol als Abfangreagenz konnte anhand der Stöchiometrie die Bildung eines Trimers nachgewiesen werden, welches durch GC-MS-Experimente bestätigt werden konnte. Anhand dieser Polyreaktion wurde die Bildung eines 3D-Kohlegerüsts beschrieben (Kapitel 5.2.2-5.2.3)

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde ein Mechanismus der HTC von Vanillin vorgeschlagen (Kapitel 5.2.4).

Hinsichtlich dessen wurde eine kinetische Untersuchung der monomeren Abbauprodukte in der Flüssigphase während der HTC von Vanillin durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass sich sowohl Phenol als auch Vanillinsäure im Zuge einer Folgereaktion bilden und anschließend wieder abreagieren. Bei allen anderen Komponenten stellt sich nach gewisser Zeit ein konstanter Wert ein. Es ist allerdings anzumerken, dass die Summe aller monomeren Abbauprodukte in der Flüssigphase sehr gering ist. Dies hängt mit der Bildung der Di-, Tri- und Oligomere zusammen, aus denen sich anschließend die Biokohle bildet.

5.3. Gasphase

Die Gasphase wurde mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden die beobachteten IR-Banden wie in Tabelle 5.23 gezeigt den entsprechenden Schwingungen zugeordnet.

Tabelle 5.23.: Zuordnung der IR-Schwingungsbanden [Nis 2014].

Schwingungsbande / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung	Produkt
3700-3600	Stark		CO_2
3000	Sehr stark	CH-Valenzschw.	Methan, Methanol
2340	Stark	Asym. Streckschw.	CO_2
2100	Stark	Streckschw.	CO
1000	Sehr schwach	Streckschw.	Methan, Methanol
650	Stark	Biegeschw.	CO_2

Im Folgenden wird erst auf die Zusammensetzung der Gasphase in Abhängigkeit der Reaktionszeit eingegangen.

Abhängigkeit der Reaktionszeit

Abbildung 5.50 zeigt die Gasphasenspektren der HTC von Vanillin in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

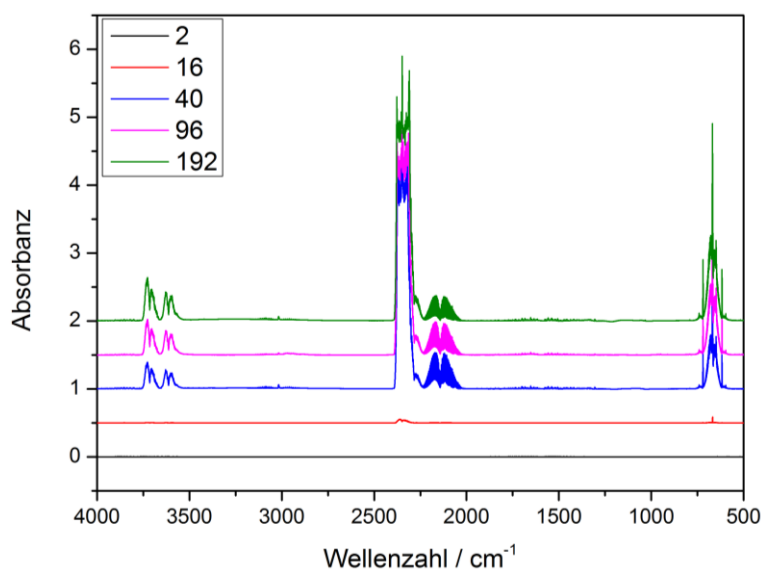


Abbildung 5.50.: Gasphasenspektren der Vanillinproben in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Um Aussagen über eine Zu- bzw. Abnahme der einzelnen Produkte in der Gasphase treffen zu können, wurden die entsprechenden Banden vergrößert. Diese sind in Abbildung 5.51 gezeigt.

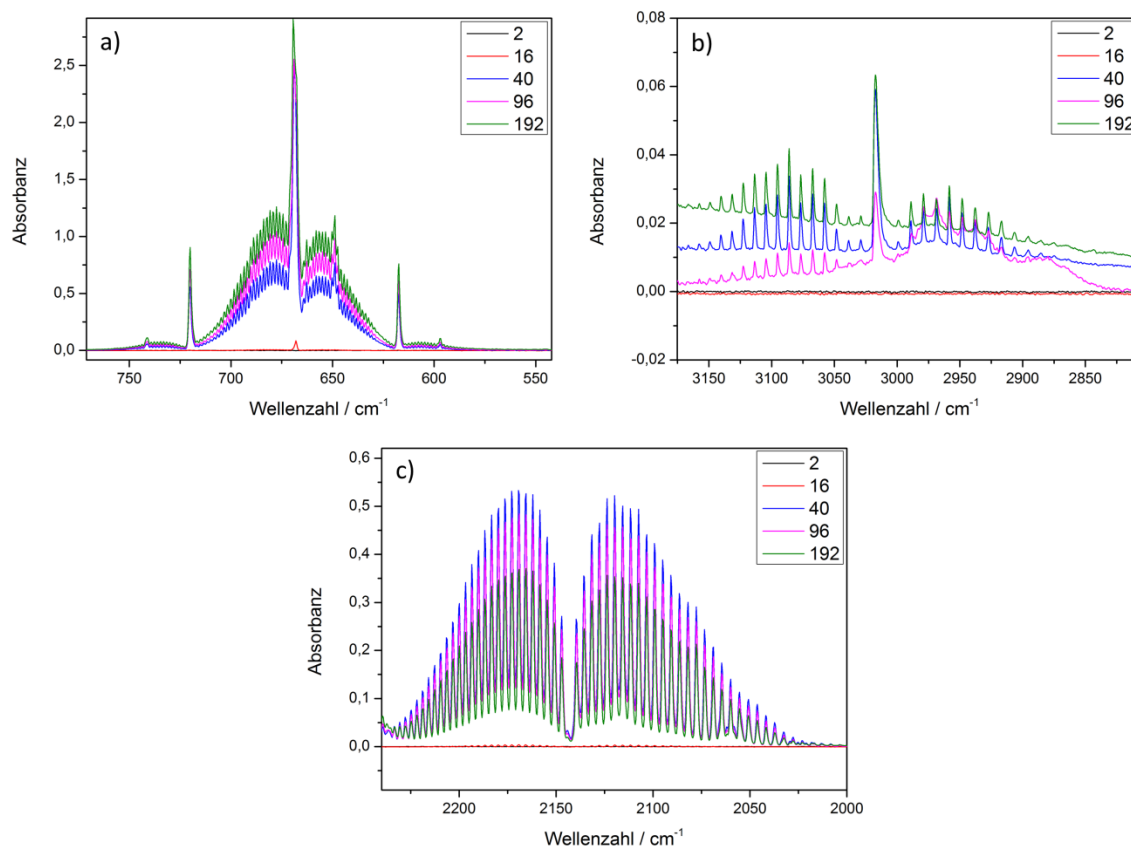


Abbildung 5.51.: Rotationsaufgelöste IR-Spektren von a) CO₂, b) CH₄/CH₃OH, c) CO.

Nach einer Reaktionszeit von 2 h ist noch keine Gasphase gebildet worden. Nach 16 h ist die Streckschwingung von Kohlendioxid bei Wellenzahlen von 2400 bis 2250 cm⁻¹ und die Deformationsschwingung von Kohlenmonoxid bei Wellenzahlen 700 bis 600 cm⁻¹ zu erkennen. Allerdings sind CO und CO₂ bei diesen Reaktionszeiten nur in sehr geringen Mengen in der Gasphase vorhanden. Anschließend steigt die Gasphasenkonzentration von CO und CO₂ an. Nach dem Überschreiten eines Maximums nimmt die Gasphasenkonzentration von CO wieder ab. Die CO₂ Konzentration nimmt allerdings kontinuierlich zu. Diese Beobachtung spricht dafür, dass CO bei diesen Temperaturen über die Wassergas-Shift-Reaktion zu CO₂ reagiert. Allerdings könnten auch oxidative Prozesse für das Absinken der CO- und das Ansteigen der CO₂-Konzentration verantwortlich sein.

Die Schwingungsbanden im Bereich der Schwingung von Methan und Methanol oder weiteren niederen Alkanen werden mit nur geringer Intensität beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass bei der HTC von Vanillin hauptsächlich Decarboxylierungen und Decarbonylierungen stattfinden.

Die Anwesenheit von CO und CO₂ in der Gasphase stützen die in Abschnitt 5.1 aufgestellten Hypothesen der Defunktionalisierung des Feststoffes durch Decarbonylierung und

Decarboxylierung. Des Weiteren werden die in Abschnitt 5.2 getätigten Aussagen über die Kohlebildung bestätigt.

5.4. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt werden alle Erkenntnisse der HTC von Vanillin zu in einem Mechanismus zusammengeführt.

- Im ersten Schritt bilden sich aus Vanillin die in Kapitel 5.2.1 vorgestellten monomeren Abbauprodukte. Diese entstehen sowohl durch Dehydratisierungen, Hydrolysen, Decarboxylierungen und Decarbonylierungen, als auch durch verschiedene Arten von Redoxreaktionen und stehen über den in Kapitel 5.2.1 vorgeschlagenen Mechanismus im Zusammenhang.
- Mit fortschreitender Reaktionszeit werden aus Vanillin und aus den monomeren Abbauprodukten Trimere gebildet.
- Aufgrund der hohen Funktionalisierung dieser Trimere finden weitere Polyreaktionen statt, indem verschiedene Trimere untereinander, aber auch monomere Abbauprodukte mit den jeweiligen Trimeren zu Oligimeren reagieren.
- Im weiteren Verlauf der HTC von Vanillin bildet sich durch weitere Anlagerung an diese Oligimere nach etwa 16 h ein 3D-Kohlegerüst aus, welches anfangs hoch funktionalisiert ist.
- In diesem Stadium der HTC von Vanillin beginnen gleichzeitig Dehydratisierungen, Hydrolysen, Decarboxylierungen und Decarbonylierungen an der Schale des 3D-Kohlegerüsts in erhöhtem Maße stattzufinden. Das Eintreten dieser Defunktionalisierung der Kohle kann durch die steigende CO-, CO₂-, und CH₄-Konzentration in der Gasphase (vgl. Kapitel 5.3) bestätigt werden.
- Die Defunktionalisierung der Kohle findet dann im weiteren Verlauf der HTC von Vanillin so lange statt, bis nach etwa 80 h bezüglich der Carbonsäure-, Anhydrid-, C=C- und aromatischen CH-Funktionalitäten ein konstanter Wert erreicht ist. Neben dieser Defunktionalisierung wird auch eine strukturelle Veränderung des Kerns vermutet. Dabei ist eine Ausbildung aliphatischer Brücken zwischen den aromatischen Ringstrukturen denkbar.

Der hier beschriebene Mechanismus der HTC von Vanillin ist schematisch in Abbildung 5.52 zusammengefasst.

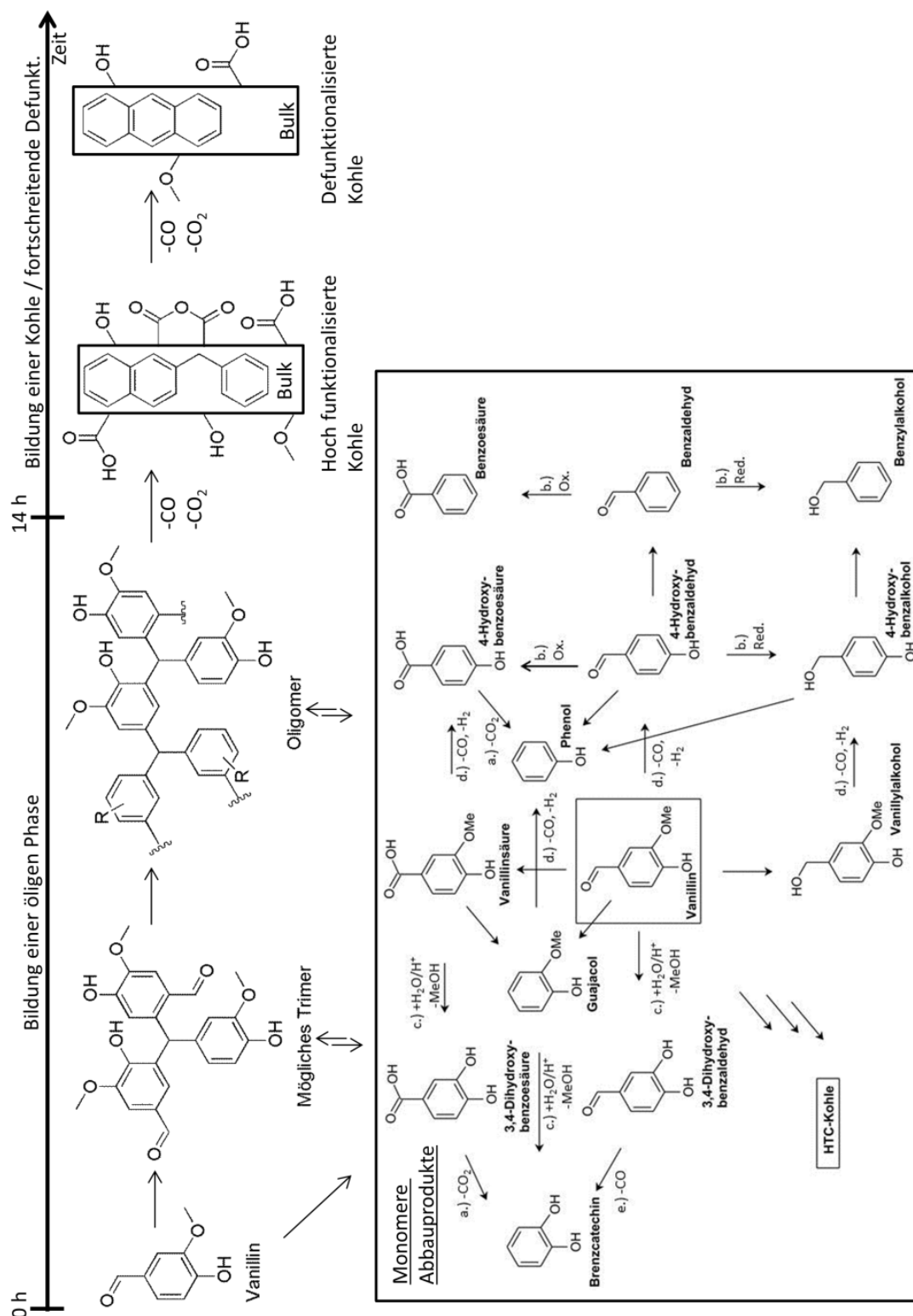


Abbildung 5.52.: Mechanistischer Vorschlag der HTC von Vanillin. Decarboxylierungen (a.), Redox-Reaktionen (b.), Hydrolysen (c.), Demethanolisierungen (d.) [Kar 2005] und Decarbonylierungsreaktionen (e.).

- Mit steigender Temperatur findet eine schnellere Defunktionalisierung des Feststoffes statt.

Im nächsten Kapitel wird auf die HTC von Lignin eingegangen.

6. Ergebnisse der hydrothermalen Umsetzung von Lignin

In diesem Kapitel wird auf die HTC von Lignin eingegangen. Ähnlich wie im vorherigen Kapitel wird nach der Identifikation und Quantifizierung verschiedener Oberflächenspezies der Festphase, auf die Flüssig- und Gasphase eingegangen. Des Weiteren werden kinetische Untersuchungen und Temperaturabhängigkeit der HTC von Lignin vorgestellt.

6.1. Festphase

Um quantitative Aussagen über die Kinetik der Feststoffänderung während der HTC von Lignin treffen zu können, wird die gleiche Vorgehensweise wie in Kapitel 5.1. gewählt. Durch die bereits beschriebene DRIFTS/TPD-Kombination können DRIFTS-Banden identifiziert und anschließend quantifiziert werden. So kann die Kinetik und die Temperaturabhängigkeit bezüglich des Feststoffes bei der HTC von Lignin beschrieben werden.

6.1.1. TPD-Experimente

Die TPD- Experimente wurden in gleicher Weise durchgeführt, wie bei der HTC von Vanillin. Aufgrund der hohen Komplexität von Lignin wurde allerdings eine niedrigere Heizrate von 5 °C min^{-1} gewählt, um eine höhere Messdatenaufnahme des Massenspektrometers zu erreichen. Des Weiteren wurde die Probenmenge auf 100 mg erhöht und das Temperaturplateau auf 1,5 h ausgedehnt. Dieses wurde in 50 °C-Abständen gewählt, wobei zusätzlich die Temperaturen 325 °C, 425 °C und 575 °C eingeführt wurden. Außerdem wurden ab einer Behandlungstemperatur von 600 °C keine DRIFT-Spektren mehr aufgenommen, da die bei diesen Temperaturen entstandene graphitähnliche Struktur keinerlei DRIFTS-Signale hervorruft. In Abbildung 6.1 sind die mittels an der TG gekoppelten MS detektierten Ionenströme in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur gezeigt. Weiterhin sind die Ionenströme von Vanillinkohle dargestellt, um diese untereinander vergleichen zu können.

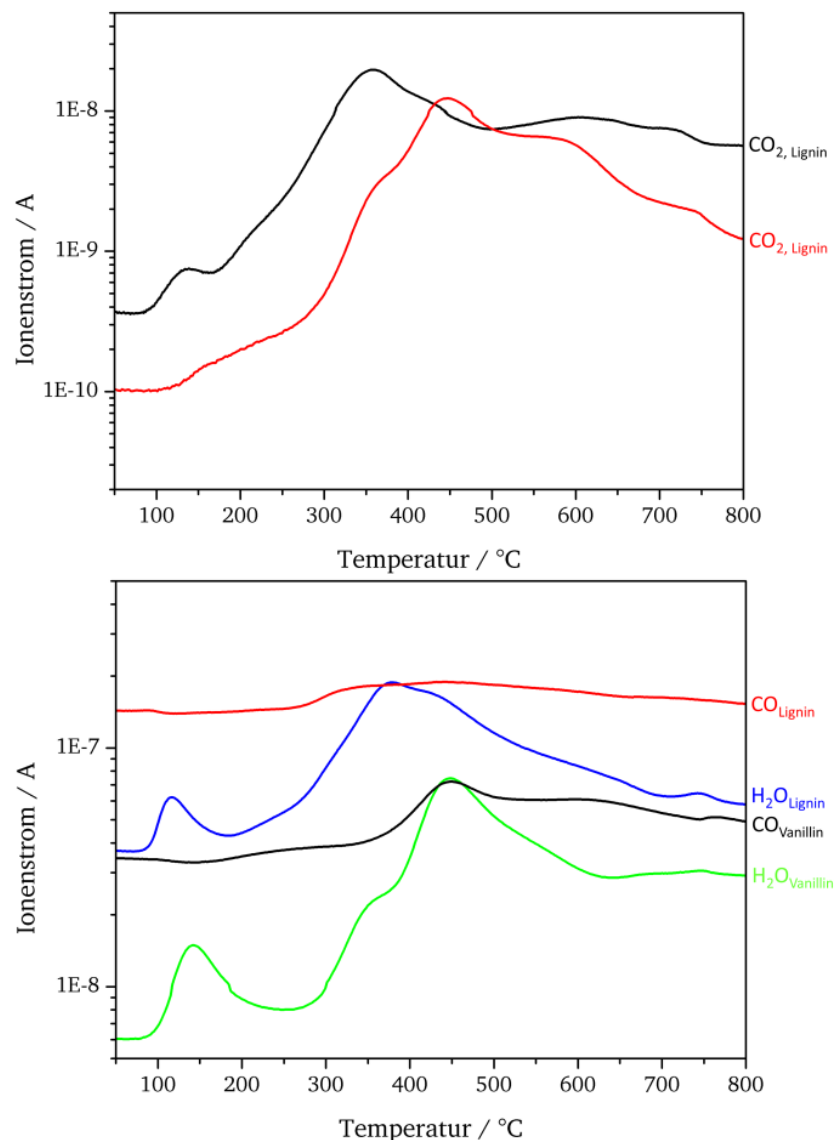


Abbildung 6.1.: Vergleich der Ionenströme von CO, CO_2 und H_2O von Lignin,- und Vanillinkohle.

Der Vergleich zeigt, dass bei beiden Proben um 140 °C Wasser desorbiert, welches auf eine Restfeuchte beider Proben zurückzuführen ist. Weiterhin sind bei Ligninkohle ein Maximum bei 375 °C und eine Schulter bei 430 °C zu sehen. Die TPD-Experimente von Vanillinkohle zeigen hingegen ein Maximum bei 350 °C und bei 450 °C.

Hingegen zeigen die Ionenströme von CO bei beiden Proben ein Maximum bei 150 °C. Bei Ligninkohle steigt dieses allerdings ab 250 °C stark an und weist ein breites Maximum zwischen 330 °C und 460 °C auf. Bei höheren Temperaturen fällt der Ionenstrom weiter ab, was dafür spricht, dass nur noch wenige funktionelle Gruppen von der Kohleoberfläche desorbieren. Aus diesem Grund ist ab 600 °C in den DRIFT-Spektren kein Signal mehr erkennbar. Bei Vanillinkohle beginnt der genannte Anstieg erst ab einer Temperatur von 350 °C, zeigt ein Maximum bei 440 °C und fällt bei steigenden Temperaturen wieder ab.

Der Ionenstrom von CO₂ zeigt deutliche Unterschiede beider Proben. Bei Ligninkohle kann ein lokales Maximum bei 140 °C und ein weiteres Maximum bei 360 °C detektiert werden. Bei Vanillinkohle kann erst ab 150 °C ein leichter Anstieg des Ionenstroms von CO₂ beobachtet werden. Anschließend ist eine Schulter bei 360 °C und Maximum bei 450 °C zu erkennen. Beide Proben zeigen lokale Maxima bei 590 °C und 720 °C.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Desorptionsprofile beider Feststoffe auf den ersten Blick Parallelen zeigen, im Detail allerdings unterschiedliche Lagen der Maxima der einzelnen Ionenströme aufweisen.

6.1.2. DRIFTS-Experimente nach Temperaturbehandlung

In diesem Kapitel wird auf die DRIFT-Spektren, welche nach der jeweiligen Temperaturbehandlung aufgenommen wurden eingegangen. Abbildung 6.2 zeigt diese DRIFT-Spektren.

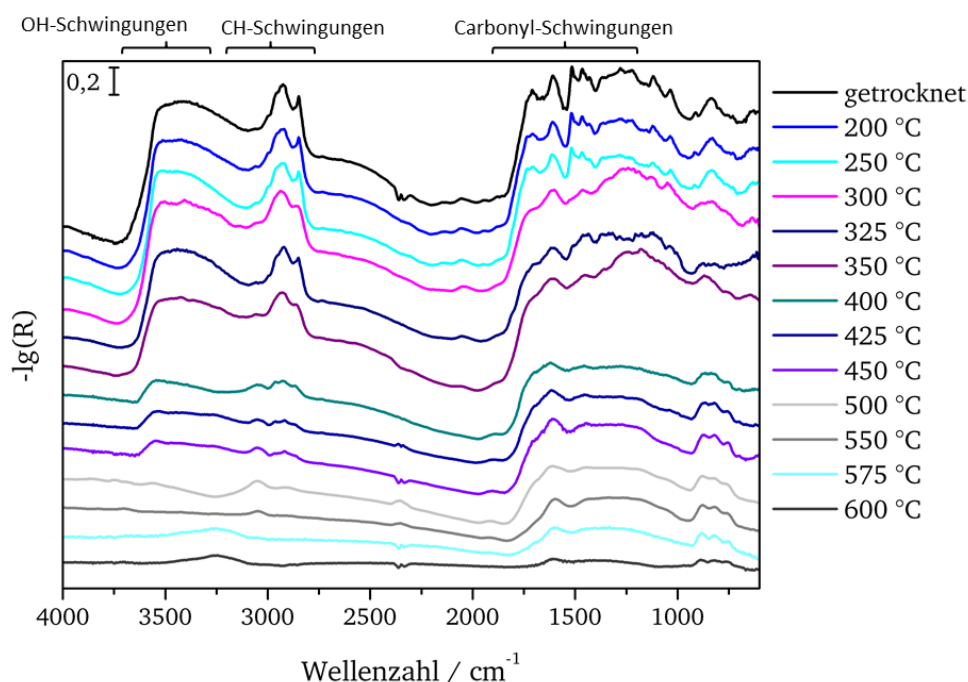


Abbildung 6.2.: DRIFT-Spektren von Ligninkohle in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur.

Auch hier ist mit steigender Behandlungstemperatur eine Abnahme der DRIFTS-Banden zu beobachten, was die fortschreitende Defunktionalisierung zeigt. Im folgenden Kapitel wird diese Defunktionalisierung quantifiziert und mit den Ergebnissen der TPD-Experimente

kombiniert. Durch diese TPD/DRIFTS-Kombination kann eine DRIFTS-Bandenzuordnung für Ligninkohle generiert werden.

6.1.3. DRIFTS-Bandenzuordnung

Um eine Korrelation der Bandenabnahme im DRIFT-Spektrum und der entsprechenden funktionellen Gruppe auf der Kohleoberfläche zu generieren, werden die TPD- und DRIFTS-Schwingungsbereiche im DRIFT-Spektrum eingegangen.

Carbonylfunktionalitäten und aromatische C=C-Schwingungen

Bei Betrachtung der DRIFT-Spektren ist ab einer Temperatur von 325 °C eine Abnahme der Bande 1150 cm⁻¹ zu beobachten. Damit lässt sich ein Anstieg des CO₂-Signals bei den TPD-Experimenten kombinieren. Da Carbonsäuren in diesem Temperaturbereich in Form von CO₂ desorbieren (vgl. Tabelle 3.5) kann diese Bande einer Carbonsäureschwingung zugeordnet werden. Untermauert wird diese Tatsache durch die Beobachtung von Fanning et al., die Carbonsäurebanden im Bereich von 1200-1120 cm⁻¹ beobachten [Fan 1993]. Im Vergleich zu Vanillinkohle hat diese Bande allerdings eine geringere Intensität.

Fanning et al. beobachtet die Carbonylschwingung von Carbonsäuren im Bereich von 1665-1710 cm⁻¹. Laut Shamara et al. zeigt die Lage der Bande, ob diese in Konjugation mit einem aromatischen Ring steht oder nicht. Befindet sich die Bande bei höheren Wellenzahlen als 1700 cm⁻¹, so ist die Carbonsäurefunktionalität nicht an einen Aromaten gebunden. Befindet sich die Bande allerdings unterhalb dieser Grenze, so ist davon auszugehen, dass die Funktionalität an einen Aromaten gebunden ist [Sha 2004, Fan 1993]. Die Banden bei 1691- und 1710 cm⁻¹ nehmen im Laufe der Temperaturbehandlung ab und sind ab 325 °C nicht mehr vorhanden (vgl. Abbildung 6.2). Kombiniert man diese Beobachtung mit dem bei den TPD-Experimenten auftretenden CO₂-Signal bei 325 °C, so können diese Banden den Carbonsäuren zugeordnet werden (vgl. Abbildung 6.1). Die Bande bei 1691 cm⁻¹ ist nach Shamara et al. mit einem aromatischem System konjugiert. Die Bande bei 1710 cm⁻¹ wird durch Carbonsäuren erzeugt, welche nicht mit dem aromatischen System konjugiert sind [Sha 2004]. Auch hier lässt sich festhalten, dass die Banden bei 1691 und 1710 cm⁻¹ den C=O-Schwingungen der Carbonsäuren und die Bande bei 1150 cm⁻¹ der C-O-H-Schwingung von Carbonsäuren zuzuordnen sind.

Dass die DRIFTS-Banden bei Ligninkohle in diesem Bereich weitaus breiter sind als die von Vanillinkohle, legt den Schluss nahe, dass sich die Carbonsäurefunktionalitäten in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden. Des Weiteren könnten bei Ligninkohle

Überlagerungseffekte von Lactonen oder Anhydriden eine Rolle spielen, auf die hier nicht detaillierter eingegangen werden soll.

Abbildung 6.3 zeigt einen Ausschnitt aus den DRIFT-Spektren nach der jeweiligen Temperaturbehandlung im Bereich der Carbonylfunktionalitäten.

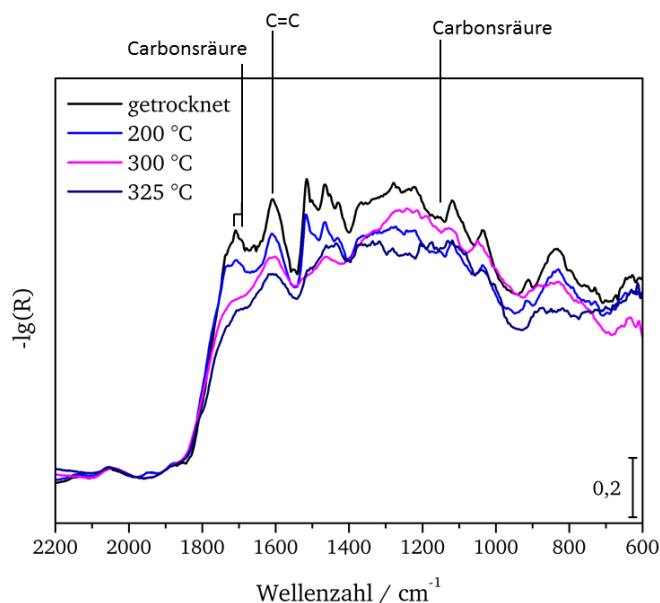


Abbildung 6.3.: Ausschnitt aus den DRIFT-Spektren nach der jeweiligen Temperaturbehandlung im Bereich der Carbonylfunktionalitäten.

Es ist eine Bande bei 1744 cm^{-1} zu beobachten, welche mit steigender Behandlungstemperatur abnimmt. Des Weiteren ist ab 325 °C ein Aufwachsen einer Bande bei 1805 cm^{-1} zu erkennen. Fanning et al. beschreiben Lactonbanden im Bereich von $1675\text{-}1790 \text{ cm}^{-1}$ und Anhydridbanden im Bereich von $1740\text{-}1880 \text{ cm}^{-1}$ [Fan 1993]. Die Bande bei 1744 cm^{-1} lässt sich somit keiner bestimmten Funktionalität zuordnen.

Die aufwachsende Bande bei 1805 cm^{-1} lässt sich den Anhydriden zuordnen. Diese könnten sich ab einer Temperatur von 325 °C durch Kondensationsreaktionen unter Wasserabspaltung bilden, was das Aufwachen dieser Bande im DRIFT-Spektrum erklären könnte. Die Bande bei 1607 cm^{-1} fällt vergleichbar mit der C=O-Schwingungsbande der Carbonsäure ab, weshalb sich diese Bande der C=C-Schwingung zuordnen lässt. Im Folgenden wird auf die CH-Funktionalitäten von Ligninkohle eingegangen.

CH-Funktionalitäten

Auch bei Ligninkohlen liegen die CH-Schwingungsbanden im Bereich von $2750\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ [Her 2004, Miu 2001]. Wie bei Vanillinkohle (vgl. Abschnitt 5.1.3) ist mit steigender

Behandlungstemperatur eine Abnahme der Signale der aliphatischen CH-Schwingungen und eine Zunahme der aromatischen CH-Schwingungen zu erwarten. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass oberhalb von 3000 cm^{-1} aromatische CH-Schwingungen und unterhalb von 3000 cm^{-1} aliphatische CH-Schwingungen vorliegen [Fan 1993, Miu 2001, Her 2004]. Die Bandenintegrale in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur der CH-Schwingungsbanden sind in Abbildung 6.4 gezeigt.

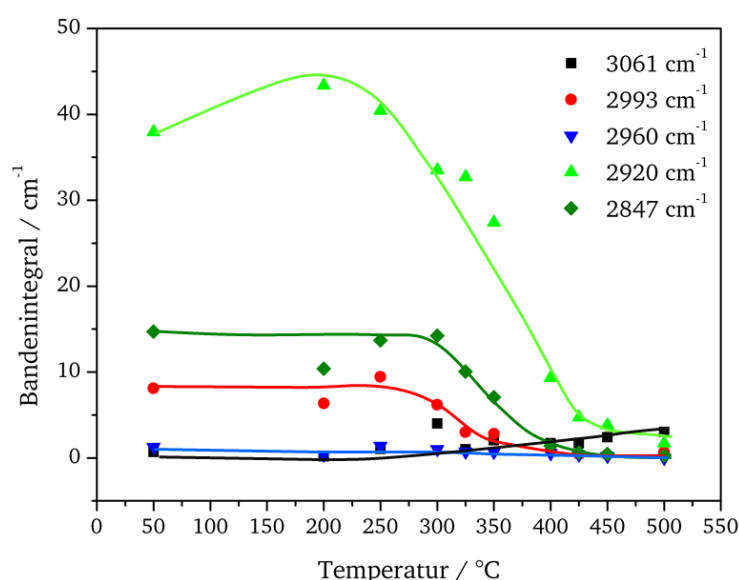


Abbildung 6.4.: Bandenintegrale in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur der CH-Schwingungsbanden.

Die Bandenintegrale der aliphatischen CH-Schwingungen bei 2993 , 2960 und 2920 cm^{-1} zeigen bis 300 °C einen nahezu konstanten Verlauf, bis sie bis ca. 400 °C abfallen. Das Signal bei 3061 cm^{-1} steigt hingegen ab 400 °C an. Auch hier ist somit von Aromatisierungsreaktionen während der HTC von Lignin auszugehen.

OH-Funktionalitäten

Wie schon in Abschnitt 5.1.4 erwähnt, befinden sich die Hydroxyl-Schwingungsbanden im Bereich um 3300 cm^{-1} . In der Literatur wird eine differenzierte Bandenzuordnung dieses Bereichs vorgeschlagen [Miu 2001]. Allerdings kann diese aufgrund des sehr großen Zersetzungsbereichs von Hydroxylgruppen auf einer Kohlematrix ($100\text{--}700\text{ °C}$) nicht bewiesen werden [Fan 1993].

Jedoch treten auch hier saure Hydroxyl-Gruppen Signale bei höheren Wellenzahlen und basische OH-Gruppen bei niedrigeren Wellenzahlen auf. Im Gegensatz zu Vanillinkohle ist bei Ligninkohle ein gleichmäßiger Abfall der Summe von Signalen mit steigender Behandlungstemperatur zu beobachten. Die Desorption von OH-Gruppen scheint bei

Ligninkohle im Gegensatz zu Vanillinkohle also unabhängig vom pH-Wert der Hydroxylfunktionalitäten zu sein.

Elementare Zusammensetzung

Zur weiteren Charakterisierung wurde die elementare Zusammensetzung der Proben nach der jeweiligen Temperaturbehandlung bestimmt. In Abbildung 6.5 ist der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt von Ligninkohle in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur gezeigt.

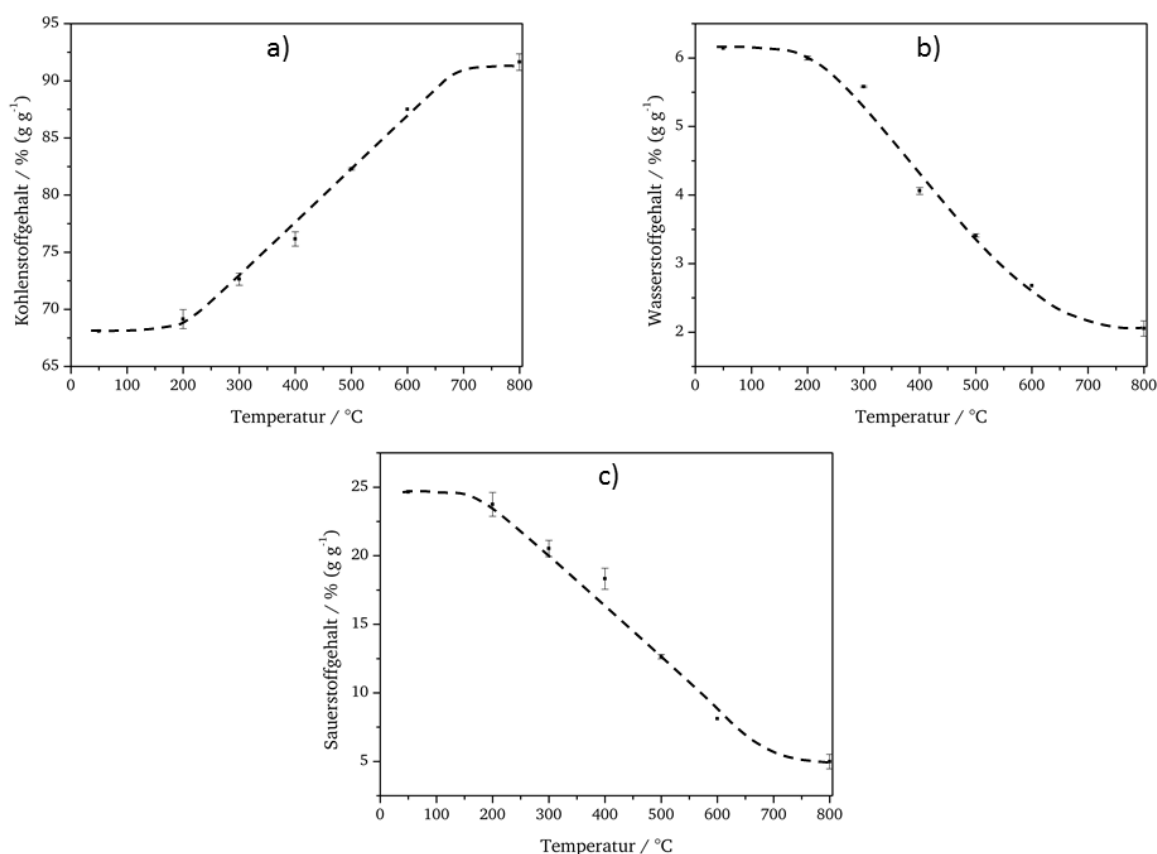


Abbildung 6.5.: Kohlenstoff (a)-, Wasserstoff (b)- und Sauerstoffgehalt (c) der Kohlen in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur.

Im Laufe der Temperaturbehandlung steigt der Kohlenstoffgehalt von 68 % (g g⁻¹) auf 92 % (g g⁻¹) an, wobei Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt abfallen und ebenfalls ab ca. 600 °C gegen einen konstanten Wert konvergieren. Diese Änderung der elementaren Zusammensetzung untermauert die während der Temperaturbehandlung ablaufenden Defunktionalisierung. Die gleiche Beobachtung wurde bereits in Abschnitt 5.1.3 bei den TPD-Experimenten von Vanillinkohle gemacht.

Zusammenfassung

Die Kombination von TPD- und DRIFTS-Experimenten zeigen, dass mit steigender Temperatur Aromatisierungsreaktionen stattfinden. Somit lässt sich die von Miura, Fanning und Herring publizierte Bandenzuordnung auch auf Ligninkohle übertragen. Anhand der beschriebenen Experimente ergibt sich für hydrothermal carbonisiertes Lignin die in Tabelle 6.1 aufgeführte und in Abbildung 6.6 dargestellte Bandenzuordnung.

Tabelle 6.1.: DRIFTS-Bandenzuordnung von hydrothermal carbonisiertem Lignin.

Funktionelle Gruppe	DRIFTS-Bande / cm^{-1}
Aromatische C=C-Schwingung	1607
Carbonsäure	1710, 1691, 1150
Anhydrid/Lacton	1744
Anhydrid	1805
Cyc. Anhydrid	~1900
Methoxy-Schwingung	2847
Aliphatische CH-Schwingung	2993, 2960, 2920
Aromatische CH-Schwingung	3061
Div. Hydroxylschwingungen	3100 - 3700

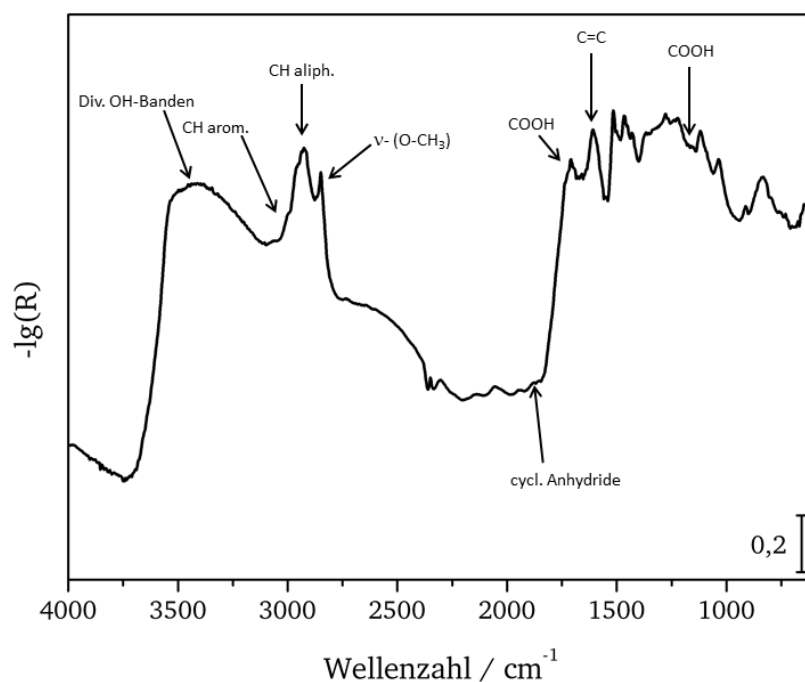


Abbildung 6.6.: Darstellung der DRIFTS-Bandenzuordnung von Vanillinkohle.

6.1.4. Kinetik der Feststoffänderung während der HTC

Die kinetischen Untersuchungen wurden wie bei den Kinetik-Experimenten von Vanillin unter den o.g. Bedingungen durchgeführt. Die anschließend aufgenommenen DRIFT-Spektren der getrockneten Biokohle sind in Abbildung 6.7 zu sehen.

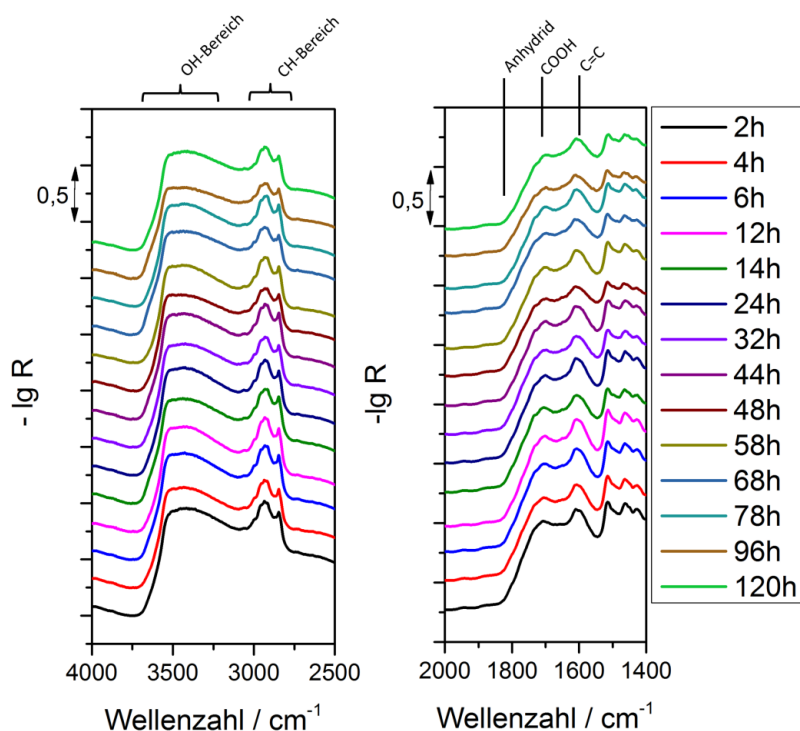


Abbildung 6.7.: DRIFT-Spektren der jeweiligen Biokohlen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Wie in Abschnitt 5.1.4 wurden die relevanten Bereiche der basiskorrigierten DRIFT-Spektren durch eine Summe von Gauß-Funktionen beschrieben, um eine Aussage über Änderung der Oberflächenfunktionalitäten der HTC-Kohle in Abhängigkeit von der Zeit treffen zu können.

Kinetik der Carbonyl-Funktionalitäten und aromatische C=C-Schwingung

In Abbildung 6.8 sind die Bandenintegrale der Carbonsäure-, der C=C- und der Anhydridschwingungen in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

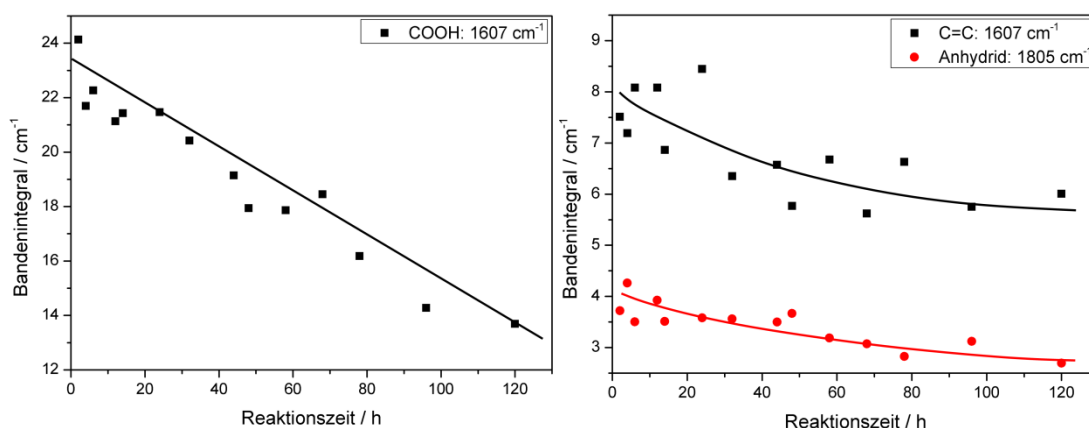


Abbildung 6.8.: Bandenintegrale der Carbonsäureschwingungen (links) und der Anhydrid-, C=C-Schwingung (rechts) in von Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Ähnlich wie bei der HTC von Vanillin ist auch bei der HTC von Lignin eine Abnahme der Carbonsäure- und Anhydridfunktionalitäten zu beobachten. Allerdings verlaufen die Bandenintegrale der Carbonsäurefunktionalitäten bei der HTC von Lignin nahezu linear, wobei bei der HTC von Vanillin ein exponentieller Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur zu beobachten ist. Ein möglicher Reaktionskanal könnte auch hier die Reaktion von Wasser mit Anhydriden zu Carbonsäuren sein, welche anschließend unter Bildung von CO₂ decarboxylieren. Allerdings ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der HTC von Lignin offensichtlich die Hydrolyse zur Carbonsäure, welche anschließend schnell zu CO₂ und Wasser abreagiert. Bei der HTC von Vanillin findet hingegen eine schnelle Hydrolyse der Anhydride statt, woraufhin die geschwindigkeitsbestimmende Decarboxylierung zu CO₂ und Wasser von statten geht (vgl. Abschnitt 5.1.4).

Auch die C=C-Schwingungen verhalten sich in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der HTC von Lignin ähnlich wie bei der HTC von Vanillin. Die Bandenintegrale in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der Carbonisierungen beider Modellkomponenten zeigen einen ähnlichen Verlauf. Bezüglich der HTC von Lignin kann das Bandenintegral der C=C-Schwingung bei niedrigen Reaktionszeiten somit ebenfalls als ein Maß für die Funktionalisierung der Kohle angesehen werden (vgl. Abschnitt 5.1.4). Des Weiteren beweist diese Tatsache, dass Vanillin in vielerlei Hinsicht als Modellkomponente für das hochkomplexe Makromolekül Lignin dienen kann.

Kinetik der CH-Funktionalitäten

Abbildung 6.9 zeigt die Bandenintegrale der CH-Schwingungen in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

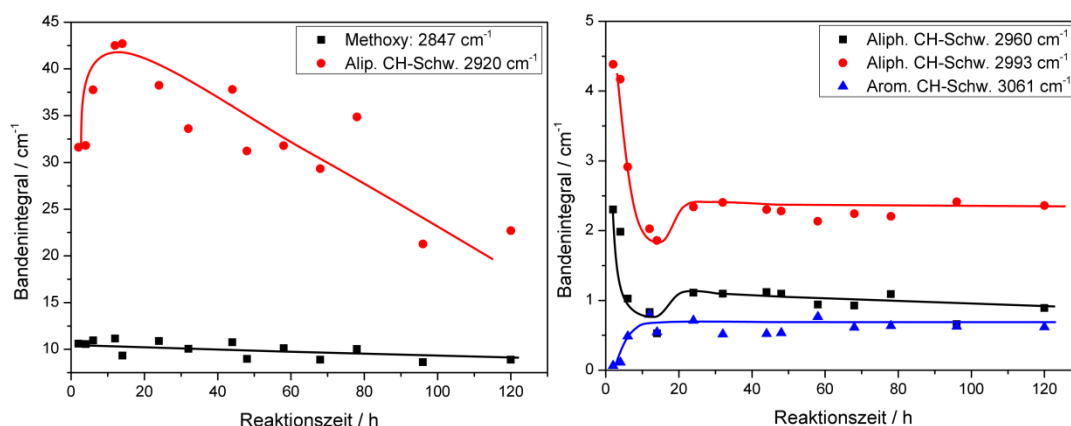


Abbildung 6.9.: Bandenintegrale der CH-Schwingungen im Bereich von 3000 cm^{-1} in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Im Gegensatz zur Vanillin-Kohle ist es möglich die Bandenintegrale der Methoxy-Schwingung bei 2847 cm^{-1} bei allen Reaktionszeiten sauber zu dekonvolvieren. In Abhängigkeit der Reaktionszeit zeigt dieses Bandenintegral keine signifikante Änderung.

Die aliphatischen CH-Schwingungen um 2960 cm^{-1} und 2993 cm^{-1} durchlaufen ein Minimum bei 16 h, woraufhin sich nach 20 h ein konstanter Wert einstellt. Ein im ersten Schritt der HTC stattfindendes Aufbrechen der CH-Bindungen und eine anschließende Neubildung einer ähnlichen Spezies könnten diesen Verlauf begründen. Betrachtet man den Verlauf der Bandenintegrale der aliphatischen CH-Schwingung bei 2920 cm^{-1} , so ist nach dem Durchlaufen eines Maximums bei 16 h ein konstantes Abfallen zu erkennen. Unter der Berücksichtigung der Tatsache, dass bei höheren Wellenzahlen azidere CH-Bindungen vorliegen, könnten sich die CH-Bindungen um 2993 cm^{-1} und 2960 cm^{-1} in einer sauerstoffreicheren chemischen Umgebung befinden als die basischeren CH-Bindungen bei 2920 cm^{-1} . Im ersten Schritt der HTC von Lignin sind somit H-Shifts von Wasserstoffatomen aus sauerstoffreicher Umgebung hin zu sauerstoffarmer Umgebung zu vermuten. Eine weitere Möglichkeit wäre eine schnelle Dehydratisierung, bei der Wasserstoffatome aus der sauerstoffreichen Umgebung zu Wasser abreagieren. Nach dem „Überschwingen“ dieser Reaktion stellt sich anschließend ein Gleichgewicht der aliphatischen CH-Gruppen in sauerstoffreicher, chemischer Umgebung ein.

Das schnelle Ansteigen der Bandenintegrale der aromatischen CH-Schwingung bei 3061 cm^{-1} zeigt eine schnelle Ausbildung eines 3D-Kohlegerüsts. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass während der HTC von Lignin neue C-C-Bindungen zu Lasten aliphatischer CH-Schwingungen gebildet werden (vgl. Abschnitt 5.1.4).

Kinetik der Hydroxylfunktionalitäten

Bei Betrachtung der DRIFT-Spektren im Bereich der OH-Schwingungen fällt eine minimale Ausbildung einer Schulter bei 3520 cm^{-1} auf. Diese resultiert offenbar von einer OH-Spezies, welche später als die übrigen OH-Gruppen desorbiert. Allerdings kann diese Summe von Banden, welche aus einer Überlagerung vieler OH-Banden resultiert nur schwer quantifiziert werden.

Im folgenden Abschnitt wird auf die Temperaturabhängigkeit der Feststoffänderung während der HTC von Lignin eingegangen.

6.1.5. Temperaturabhängigkeit der Feststoffänderung während der HTC von Lignin

Um die Temperaturabhängigkeit der Feststoffänderung der HTC von Lignin zu untersuchen, wurde Lignin bei einer Reaktionszeit von 20 h bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Abbildung 6.10 zeigt die aufgenommenen DRIFT-Spektren in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

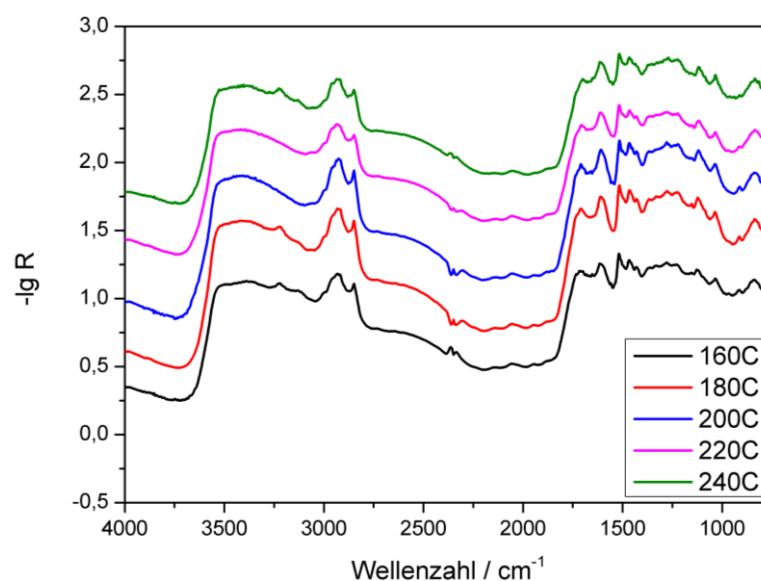


Abbildung 6.10.: DRIFT-Spektren von Lignin-Kohle in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einer Reaktionszeit von 20 h.

Es wird deutlich, dass mit steigender Reaktionstemperatur eine fortschreitende Defunktionalisierung stattfindet. Abbildung 6.11 zeigt die Bandenintegrale der Carbonsäure-, C=C- und Anhydridfunktionalitäten.

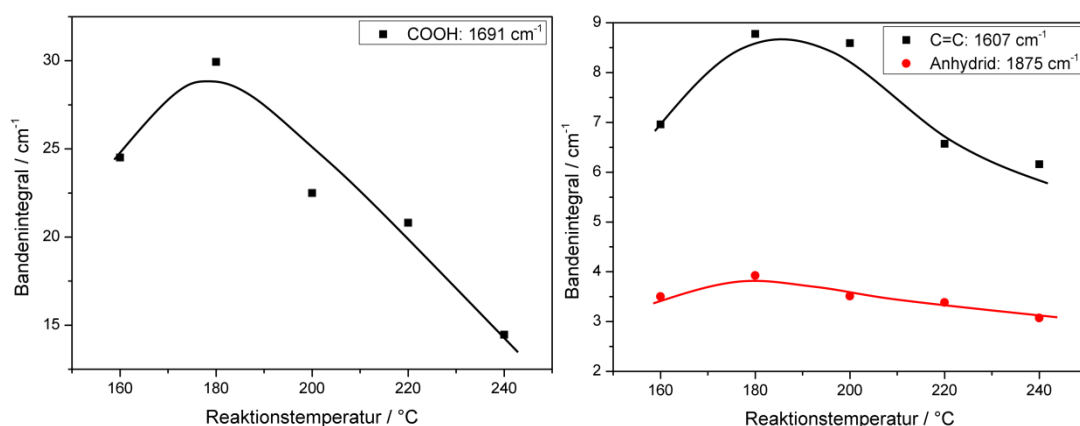


Abbildung 6.11.: Bandenintegrale der Carbonsäure- (links), C=C- und Anhydridfunktionalitäten (rechts).

Bei allen drei Verläufen der Bandenintegrale in Abhängigkeit der Temperatur wird das Durchlaufen eines Maximums bei 180 °C und eine anschließende Abnahme deutlich. Betrachtet man Bildung und Desorption der Carbonsäure- und Anhydridfunktionalitäten als einen Gleichgewichtsvorgang, so wird bei niedrigen Temperaturen die Bildung und bei höheren Temperaturen die Desorption dieser Funktionalitäten bevorzugt. Da die C=C-Schwingung als ein Maß für die Funktionalisierung der Kohle betrachtet werden kann, spiegelt sich dieser Verlauf auch in den Bandenintegralen in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur dieser Schwingung wieder. Die niedrigen Werte der Bandenintegrale bei 160 °C resultieren dabei aus dem nur teilweise carbonisierten Feststoff.

Abbildung 6.12 zeigt die Bandenintegrale der Methoxy- und der CH-Schwingungen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

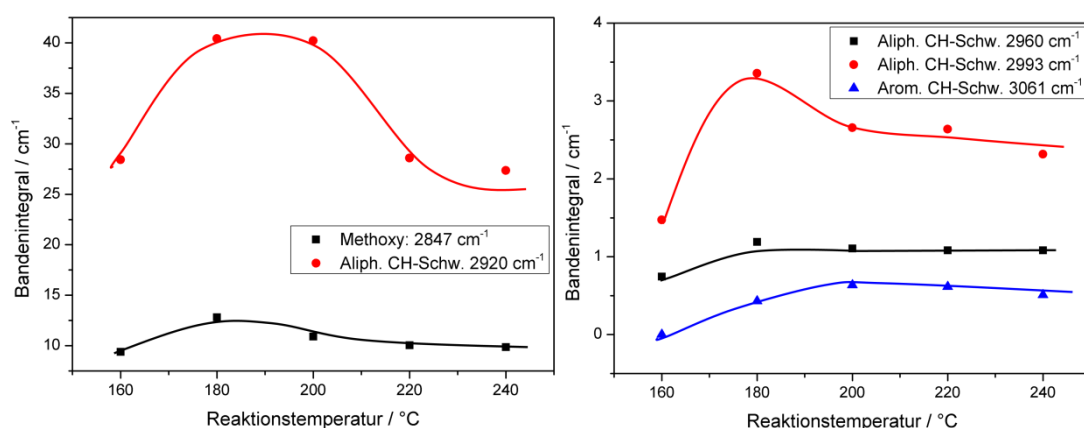


Abbildung 6.12.: Bandenintegrale der CH-Schwingungen im Bereich von 3000 cm⁻¹ in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Bei allen aliphatischen CH-Schwingungen ist, nach dem Durchlaufen eines Maximums, das Erreichen eines konstanten Wertes zu beobachten. Mit steigender Temperatur bilden sich

somit neue aliphatische CH-Bindungen, welche anschließend auf eine konstante Anzahl abreagieren. Dies findet offenbar zu Gunsten der Ausbildung aromatischer CH-Gruppen statt, was für schneller stattfindende Aromatisierungsreaktionen bei höheren Temperaturen spricht.

Temperaturabhängigkeit der Hydroxylfunktionalitäten

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Hydroxyl-Funktionalitäten kann mittels optischen Vergleichs kein Einfluss der Reaktionstemperatur festgestellt werden.

6.1.6. Zusammenfassung

Auch in diesem Fall konnte durch TPD/DRIFTS-Kombination eine DRIFTS-Bandenzuordnung ermöglicht werden.

Es lässt sich festhalten, dass auch während der HTC von Lignin eine fortschreitende Defunktionalisierung des Feststoffes stattfindet. Im Gegensatz zu Vanillin, welches erst nach 14 h carbonisiert, entsteht bei der HTC von Lignin bei 200 °C schon nach 1 h ein kohleartiger Feststoff. Ähnlich wie bei der HTC von Vanillin ist in Abhängigkeit der Reaktionszeit ein Abfallen der Carbonsäure-, C=C- und Anhydridfunktionalitäten zu beobachten. Ein möglicher Reaktionskanal der zur Defunktionalisierung der Feststoffe führt könnte die Hydratisierung von Anhydriden zu Carbonsäuren sein, welche anschließend zu CO₂ decarboxylieren. Dabei ist denkbar, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Vanillin die Decarboxylierung und bei Lignin die Dehydratisierung ist.

Aufgrund des chaotischen Aufbaus von Lignin lässt sich im Gegensatz zu Vanillin kein Aufbau aliphatischer Brücken zwischen den Aromaten ermitteln. Allerdings ist diese Brückenbildung durchaus denkbar, da während der HTC von Lignin mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls abgewandelte Friedel-Crafts-Reaktionen stattfinden könnten (vgl. Abschnitt 5.2.4).

6.2. Flüssigphase

In diesem Abschnitt wird auf die Flüssigphase der HTC von Lignin eingegangen. Diese wurde ebenfalls mittels HPLC untersucht. Im Gegensatz zur Flüssigphase der HTC von Vanillin wird hier nicht davon ausgegangen, dass ein aromatischer Charakter erhalten bleibt. Denn Lignin besteht aus vielen aromatischen Systemen, welche über aliphatische- bzw. Etherbrücken miteinander verbunden sind. Diese voneinander zu unterscheiden ist mit den vorhandenen Methoden nicht möglich. Aus diesem Grund wird sich in diesem Kapitel auf die Bildung kleiner Oxygenate, die sich während der HTC von Lignin bilden eingegangen. Abbildung 6.13

zeigt das HPLC-Chromatogramm der Flüssigphase der HTC von Lignin nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden.

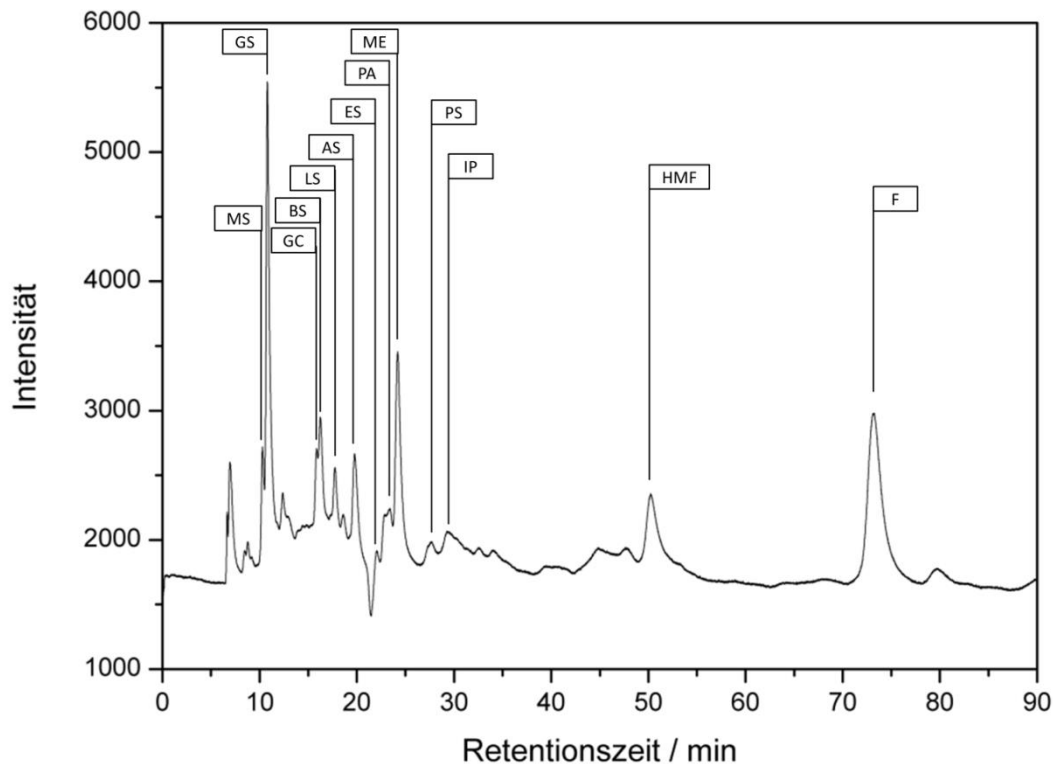


Abbildung 6.13.: HPLC-Chromatogramm der Flüssigphase der HTC von Lignin.

Grundsätzlich entstehen bei der HTC von Lignin drei Gruppen von Molekülen. Neben Säuren und Aldehyden entstehen weiterhin cyclische Verbindungen wie Furfural oder Vanillin. Dabei ist anzumerken, dass mit den zur Verfügung stehenden Methoden eine Identifikation zwar möglich ist, eine Quantifizierung jeder Komponente jedoch nicht.

Die einzelnen Signale wurden durch den Vergleich mit den Retentionszeiten der Einzelsubstanzen identifiziert. Diese sind in Tabelle 6.2 gezeigt.

Tabelle 6.2.: Komponenten in der Flüssigphase der HTC von Lignin, deren Retentionszeiten und dessen Kalibriergeraden mit $R^2=0,999$.

Substanz	Kürzel	Retentionszeit / min
Maleinsäure	MS	11,16
Glyoxalsäure	GA	12,41
Glycolsäure	GC	15,87
Bernsteinsäure	BS	16,16
Milchsäure	LS	16,35
Ameisensäure	AS	17,81
Essigsäure	ES	19,44
Paraldehyd	PA	23,01
Methanol	ME	23,51
Propionsäure	PS	22,73
Isopropanol	IP	27,57
Aceton	AC	29,02
Hydroxymethylfurfural	HMF	46,95
Furfural	F	71,95

Dabei variieren die Retentionszeiten der Substanzen in einem Bereich von 0,2 min. Aufgrund der hohen Anzahl an Produkten ist eine Zuordnung der Peaks bei 16,29- und 23,3 min nicht möglich, kann aber mit Hilfe der Literatur Propionsäure bzw. Milchsäure zugeordnet werden [Yan 2010, Hoe 2011, Kam 2006, Fan 2005]. Die Signale bei 18,59 min und 24,15 min können ebenfalls nicht zugeordnet werden. Eine Möglichkeit wären hier phenolische Aromaten wie Vanillin oder Guajacol.

Abbildung 6.14 zeigt den Konzentrationsverlauf von HMF und Fufural in der Flüssigphase in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

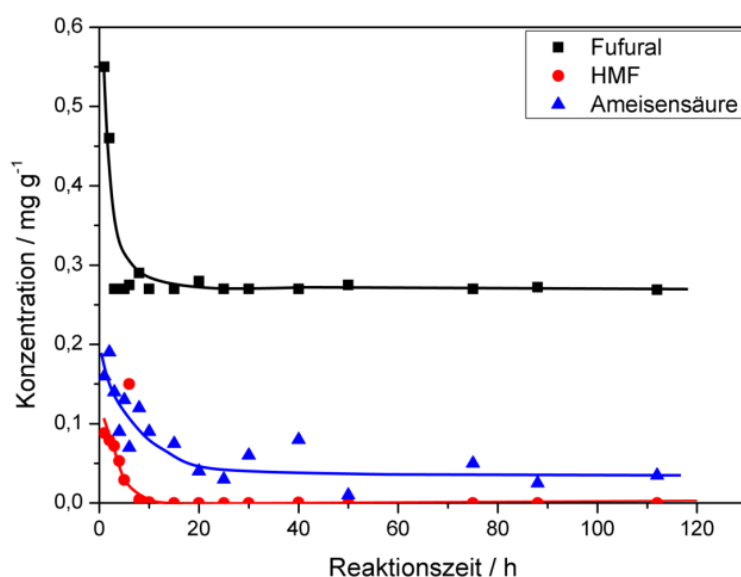


Abbildung 6.14.: Konzentrationsverlauf von HMF, Fufural und Ameisensäure in der Flüssigphase der HTC von Lignin bei 200 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Es wird deutlich, dass HMF innerhalb kürzester Zeit gebildet wird und anschließend schnell weiterreagiert. Ab etwa 10 h ist kein HMF mehr in der Flüssigphase vorhanden. Da HMF eine Aldehydgruppe besitzt, ist davon auszugehen, dass sehr schnell die bereits bei der HTC von Vanillin beobachtete Friedel-Crafts ähnliche Reaktion stattfindet. Über diesen Reaktionskanal könnte HMF direkt in das 3D-Kohlegrüst eingebaut werden.

Ein zweiter Reaktionskanal könnte die Demethanolisierung von HMF zu Furfural darstellen, was durch den Anstieg der Konzentration an Furfural und an Methanol in Abhängigkeit der Reaktionszeit bestätigt wird. Ist genügend Furfural in der Flüssigphase vorhanden, könnte im zweiten Schritt Furfural durch die Aldehydgruppe in das Kohlegrüst eingebaut werden.

In Abbildung 6.15 sind die Konzentrationen von Glyoxalsäure, Essigsäure und Methanol in Flüssigphase der HTC von Lignin in Abhängigkeit der Reaktionszeit gezeigt.

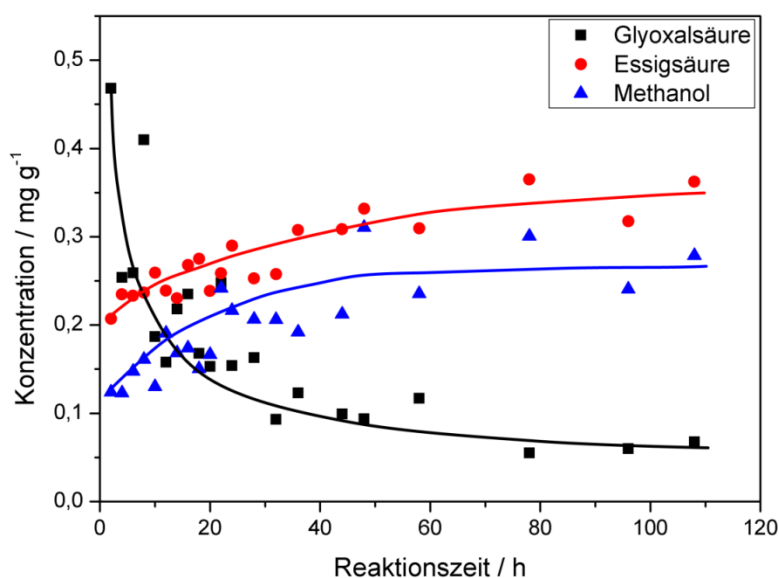


Abbildung 6.15.: Konzentrationen von Glyoxalsäure, Glyoxalsäure und Essigsäure in Flüssigphase der HTC von Lignin in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Während Essigsäure und Methanol einen leichten Anstieg in Abhängigkeit der Reaktionszeit zeigen, fällt die Konzentration an Glyoxalsäure stark ab. Es ist davon auszugehen, dass der Anstieg von Methanol aus diversen Demethanolisierungsreaktionen resultiert. Die schnelle Bildung und das anschließende Abfallen der Glyoxalsäurekonzentration sprechen dafür, dass diese ein Zwischenprodukt ist, welche während der HTC von Lignin entsteht. Der Anstieg von Essigsäure zeugt ebenfalls von der fortschreitenden Defunktionalisierung des Feststoffes.

Es ist bekannt, dass bei der HTC Etherbrücken hydrolysiert werden und dadurch aromatische Komponenten wie Vanillin oder Guajacol in die Flüssigphase übergehen [Lie 2014]. Diese aromatischen Komponenten werden höchstwahrscheinlich direkt in das 3D-Gerüst der Kohle

eingebaut. Deshalb ist die detektierte Menge an aromatischen Komponenten unterhalb der Nachweisgrenze. Die nichtaromatischen Komponenten werden dabei nicht sofort in die Kohle eingebaut und entstehen zudem durch die fortschreitende Defunktionalisierung des Feststoffes.

Um aromatische Komponenten identifizieren zu können, sind auch hier Experimente mit Phenolzusatz denkbar (vgl. Abschnitt 5.2.4). Anschließend müsste die HTC jeder einzelnen Komponente untersucht werden. So könnte ein in sich schlüssiger Mechanismus vorgeschlagen werden. Die Hauptproblematik ist hierbei die hohe Zahl an aromatischen Komponenten und deren Zersetzungsprodukte.

6.3. Gasphase

Die Gasphase der HTC von Lignin wurde mit FT-IR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 6.16 zeigt die Gasphasenspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

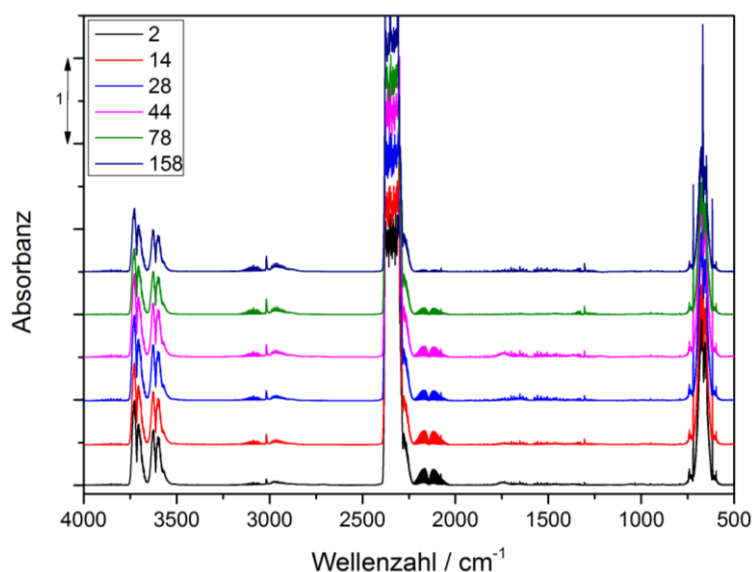


Abbildung 6.16.: Gasphasenspektren der HTC von Lignin in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Die Zuordnung der einzelnen Banden ist in Tabelle 5.24 (Kapitel 5.3) gezeigt. Anhand der Spektren wird deutlich, dass im Gegensatz zu Vanillin bereits nach 2 h gasförmige Produkte entstehen.

Um Aussagen über eine Zu- bzw. Abnahmen der einzelnen Produkte in der Gasphase treffen zu können, wurden die entsprechenden Banden vergrößert. Diese sind in Abbildung 6.17 gezeigt.

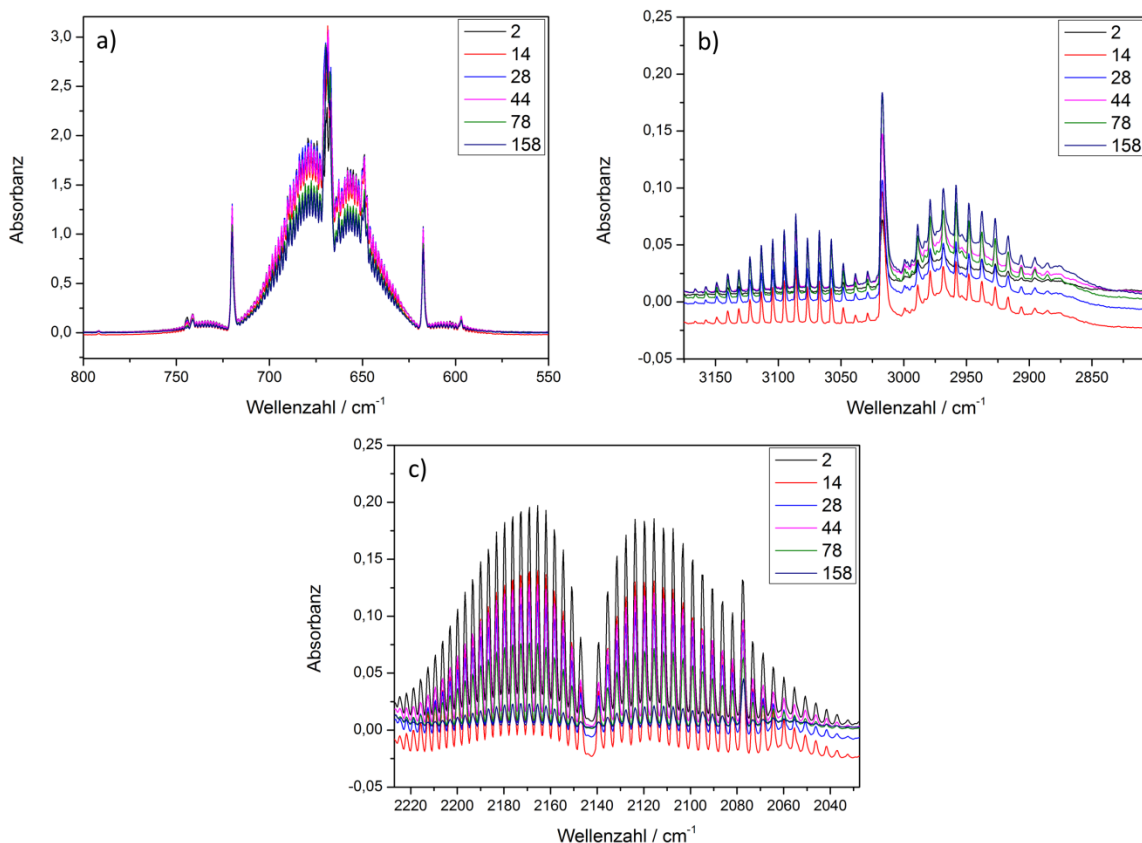


Abbildung 6.17.: Vergrößerungen der relevanten Bereiche aus den IR-Spektren in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Bei Betrachtung der gezeigten Rotationsübergänge fallen eine Zunahme des Methangehalts und eine Abnahme sowohl des CO- als auch CO₂-Gehalts mit steigender Reaktionszeit auf. Die steigende Methankonzentration rührt offensichtlich von den während der HTC ablaufenden Demethanisierungsreaktionen her. Dies wurde bereits bei der HTC von Vanillin und auch von Kang et al. beobachtet [Kan 2013]. Die Abnahme der CO- und CO₂-Konzentrationen lässt darauf schließen, dass sich diese Gase mit steigender Reaktionszeit besser in der Flüssigphase lösen. Über eine anschließende Reaktion der in der flüssigen Phase gelösten Gase kann allerdings keine Aussage getroffen werden. Denkbar wäre hier eine Art Friedel-Crafts-Acylierung, bei der sich aus den aktivierten Aromaten und dem gelösten CO Phenylaldehyde bilden, welche in Folge dieser Funktionalisierung über Polyreaktionen weiter zu Kohle reagieren. Bezüglich Methan und CO wurden bei Vanillin die gleichen Beobachtungen gemacht. Allerdings zeigt die Gasphasenkonzentration von CO₂ bei der HTC von Vanillin nach dem überschreiten eines Maximums eine Abnahme und bei der HTC von Lignin eine kontinuierliche Zunahme.

Im folgenden Kapitel wird eine Formalkinetik bezüglich der HTC von Lignin vorgestellt.

7. Formalkinetik der HTC von Vanillin und Lignin

In diesem Kapitel wird eine Formalkinetik hergeleitet, mit der es möglich ist optimale Betriebspunkte eines HTC-Reaktors bezüglich des Brennwertes, der Temperatur und der Reaktionszeit zu bestimmen. Eine in der Literatur bekannte empirische Formel zur näherungsweise Abschätzung des unteren Heizwertes H_U (MJ kg^{-1}) anhand der elementaren Zusammensetzung ist die Dulong'sche Verbandsformel [Gro 1986, Dem 1996]:

$$H_U = 33,9 \cdot C + 121,4 \cdot \left(H - \frac{O}{8} \right) + 10,5 \cdot S - 2,44 \cdot w \quad (7.1)$$

Dabei entspricht C dem Kohlenstoffgehalt, H dem Wasserstoffgehalt, O dem Sauerstoffgehalt, S dem Schwefelgehalt und w dem Wassergehalt, jeweils in % (g g^{-1}). Unter Berücksichtigung der Kondensationsenthalpie des Wasserdampfs ergibt sich der Brennwert zu:

$$H_O = H_U + m_W \cdot \Delta_V H_{H_2O} \quad (7.2)$$

Dabei ist r_O die Verdampfungsenthalpie von Wasser mit $\Delta_V H_{H_2O} = 2442 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$. Der Massenanteil des Wassers im Abgas m_W ergibt sich aus dem Wassergehalt im Brennstoff und dem Wasserstoffanteil H :

$$m_W = 9 \cdot H + w \quad (7.3)$$

Da weder Lignin noch Vanillin Schwefel enthalten, können diese Parameter vernachlässigt werden. Des Weiteren wurde beobachtet, dass sich der Wasserstoffgehalt während der HTC beider Modellbiomassen nur in sehr geringem Maße ändert. Deshalb wurden die Wasserstoffgehalte der jeweiligen Proben gemittelt und jeweils als konstant angesehen. Für die HTC von Vanillin bei 200 °C ergibt sich ein mittlerer Wasserstoffgehalt von 5,05 % (g g^{-1}). Der Brennwert hängt unter diesen Voraussetzungen nur noch vom jeweiligen Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt ab.

Um anhand der Dulong'schen Verbandsformel optimale Betriebspunkte der HTC zu ermitteln, muss diese Formel in Abhängigkeit der Reaktionszeit t dargestellt werden. Abbildung 7.1 zeigt den Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt des Feststoffes der HTC von Vanillin bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C.

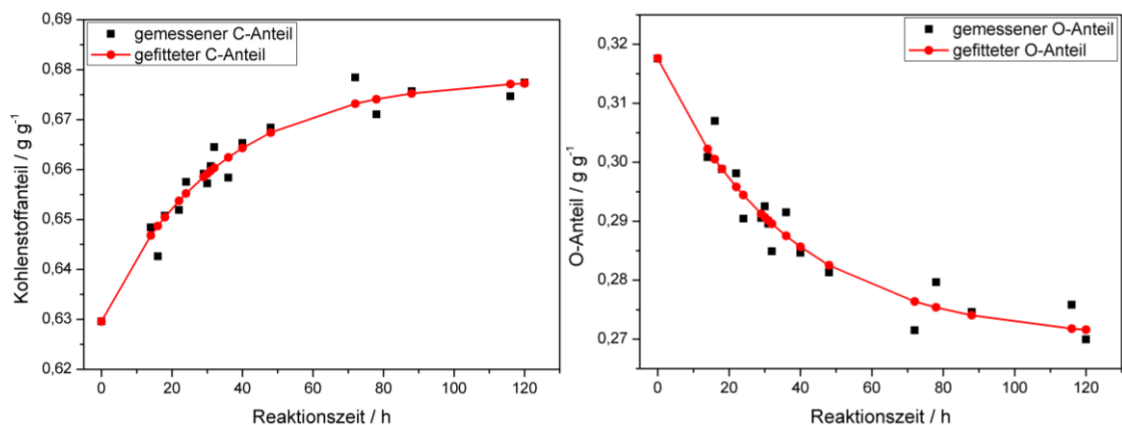


Abbildung 7.1.: Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt des Feststoffes der HTC von Vanillin bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C.

Um einen mathematischen Zusammenhang für den Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffgehalt (g g^{-1}) zu generieren, wurden folgende Funktionen gewählt:

$$C = A_C \cdot (n_C - e^{-k_C t}) \quad (7.4)$$

$$O = A_O \cdot (n_O + e^{-k_O t}) \quad (7.5)$$

Anhand dieser Funktionen wurde der zeitliche Verlauf der C- bzw. O-Gehälter mittels der Solverfunktion von MS-Excel so gefittet, dass das Fehlerquadrat minimal wird. Tabelle 7.1 zeigt die für den Fit ermittelten Parameter.

Tabelle 7.1.: Parameter der Fits für den C- und O-Gehalt des Feststoffes der HTC von Vanillin bei 200 °C.

Parameter für C	Wert	Parameter für O	Wert
A_C	$0,0488 \text{ g g}^{-1}$	A_O	$0,048 \text{ g g}^{-1}$
n_C	13,900	n_O	5,654
k_C	$0,031 \text{ h}^{-1}$	k_O	$0,028 \text{ h}^{-1}$

Setzt man die durch Elementaranalyse ermittelten C- bzw. O-Gehalte in die Dulong'sche Verbandsformel (Gl. 7.1), so erhält man den Brennwert $H_{\text{EA, exp}}$. Durch Einsetzen der gefitteten C- bzw. O-Gehalte in die Dulong'sche Verbandsformel (Gl. 7.1) erhält man den Brennwert $H_{\text{EA, Fit}}$. Der entsprechende Zusammenhang ist in Abbildung 7.2 gezeigt.

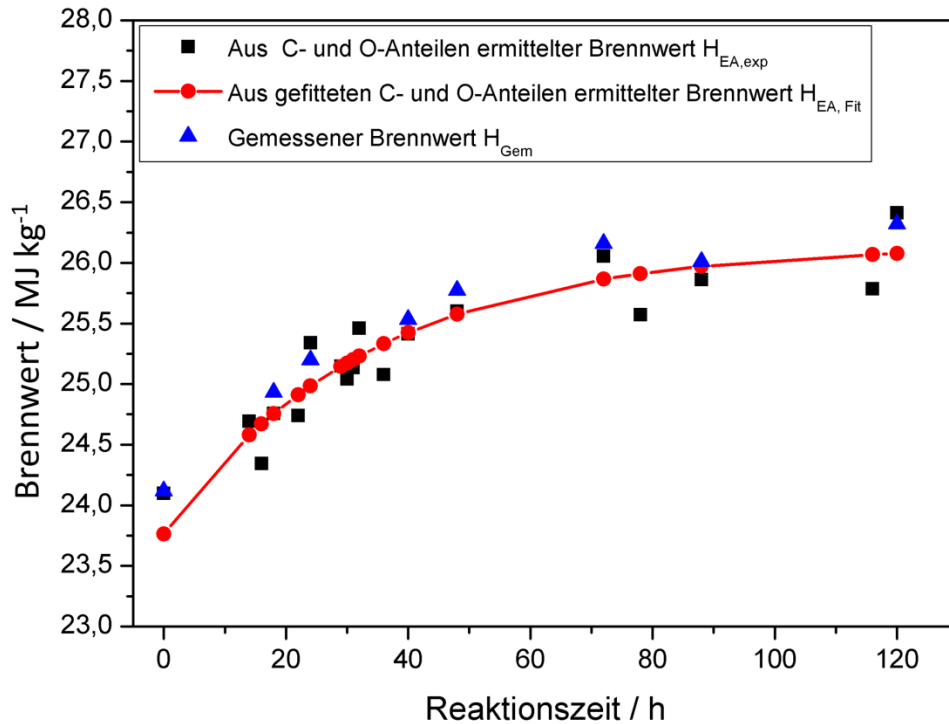


Abbildung 7.2.: Reaktionszeitabhängige Brennwerte $H_{EA, \exp}$, $H_{EA, \text{Fit}}$ und H_{Gem} der HTC von Vanillinkohle bei 200 °C.

Zur Validierung des Modells werden beide Verläufe der Brennwerte mit den experimentell bestimmten Brennwerten H_{Gem} verglichen. Sowohl der Brennwert $H_{EA, \exp}$ als auch $H_{EA, \text{Fit}}$ beschreiben mit guter Übereinstimmung die gemessenen Brennwerte H_{Gem} . Es ist somit möglich, durch Einsetzen der Gleichungen 7.4 und 7.5 in Gleichung 7.1 den reaktionszeitabhängigen oberen Brennwert H_O (MJ kg^{-1}) zu bestimmen. Dieser ergibt sich zu:

$$H_O(t) = 33,9 \cdot [A_C \cdot (n_C - e^{-k_C t})] + 121,4 \cdot \left\{ H - \frac{1}{8} \cdot [A_O \cdot (n_O + e^{-k_O t})] \right\} + 9 \cdot H \cdot \Delta_V H_{H_2O} \quad (7.6)$$

Dabei hat der Parameter k_i die Einheit h^{-1} , A_i und H die Einheit g g^{-1} , t die Einheit h^{-1} und $\Delta_V H_{H_2O} = 2442 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

Die Parameter A_C , n_C , k_C , A_O , n_O und k_O können nun bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden, wodurch die Temperaturabhängigkeit beschrieben wird. Für die HTC von Vanillin bei 200 °C können die in Tabelle 7.1 ermittelten Parameter in Gleichung 7.6 eingesetzt werden, wodurch der Brennwert der Kohle bei gewünschter Reaktionszeit bestimmt werden kann.

Da bei der HTC von Vanillin bei niedrigen Temperaturen erst bei hohen Reaktionszeiten eine Kohle gebildet wird, werden keine weiteren Parametersätze für Vanillin bestimmt. Stattdessen wird im Folgenden das erarbeitete Modell auf Lignin übertragen, um eine Formalkinetik für

die HTC von Lignin zu generieren. Dazu wird im ersten Schritt geprüft, ob das erarbeitete Modell auf die Modellkomponente Lignin übertragbar ist.

Die experimentell bestimmten C- bzw. O-Gehalte des Feststoffes der HTC von Lignin bei 200 °C werden ebenfalls mittels der Gleichungen 7.4 und 7.5 gefittet. Der mittlere Wasserstoffgehalt beträgt hier 6,171 % (g g^{-1}). Abbildung 7.3 zeigt diesen Zusammenhang.

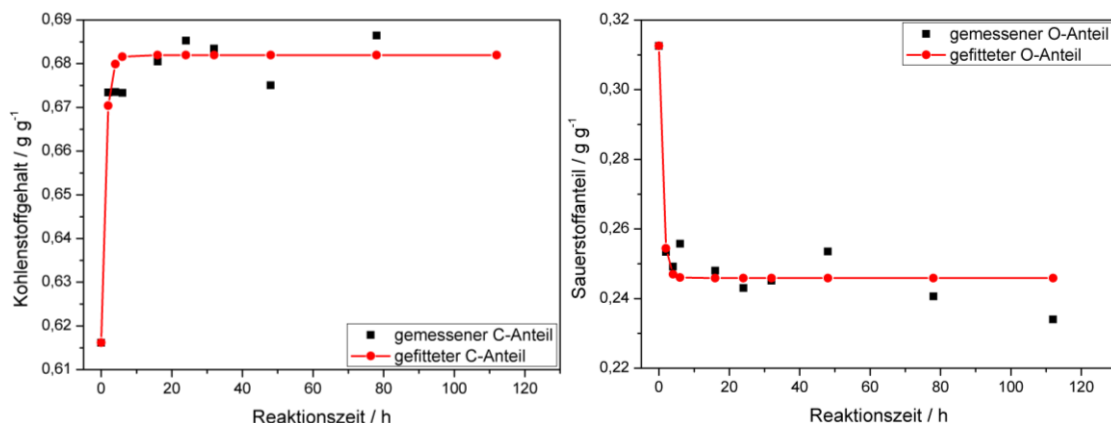


Abbildung 7.3.: Experimentell bestimmte und gefittete C- bzw. O-Gehalte des Feststoffes der HTC von Lignin bei 200 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Es ergeben sich die in Tabelle 7.2 zusammengestellten Parameter.

Tabelle 7.2.: Parameter der Fits für den C- und O-Gehalt des Feststoffes der HTC von Lignin bei 200 °C.

Parameter für C	Wert	Parameter für O	Wert
A_C	$0,066 \text{ g g}^{-1}$	A_O	$0,067 \text{ g g}^{-1}$
n_C	10,364	n_O	3,688
k_C	$0,869 \text{ h}^{-1}$	k_O	$1,029 \text{ h}^{-1}$

Durch Einsetzen der experimentell ermittelten bzw. der gefitteten C- bzw. O-Gehalte in die Dulong'sche Verbandsformel (Gl. 7.1), erhält man die Brennwerte $H_{\text{EA, exp}}$ und $H_{\text{EA, Fit}}$. Zur Validierung des Modells können diese Brennwerte wiederum mit den gemessenen Brennwerten verglichen werden. Der entsprechende Zusammenhang ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

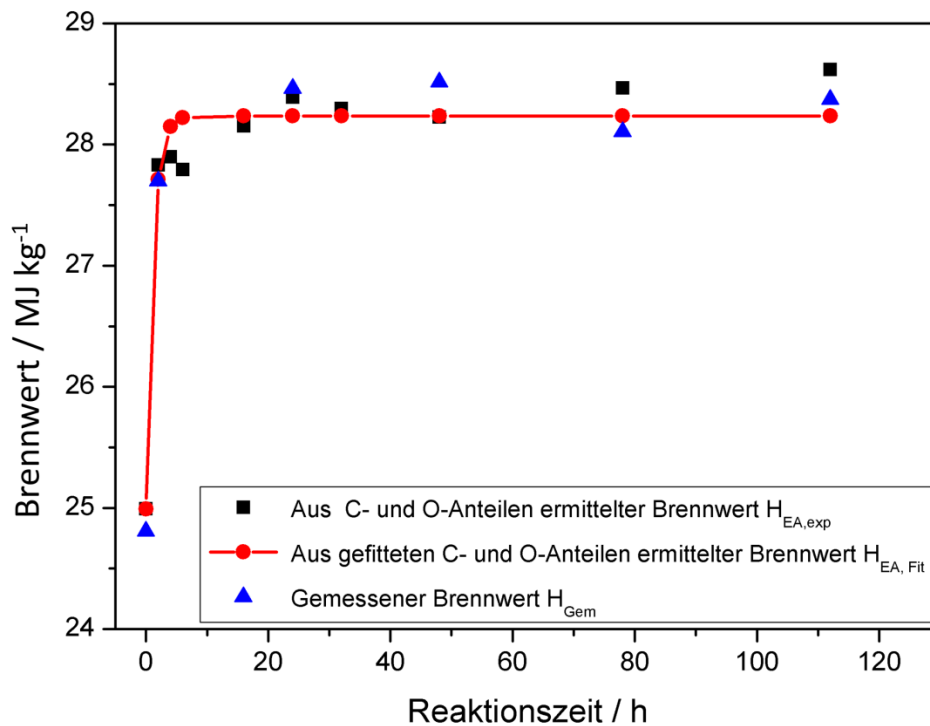
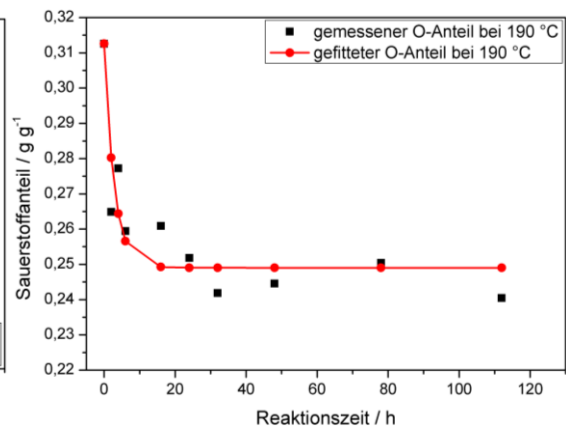
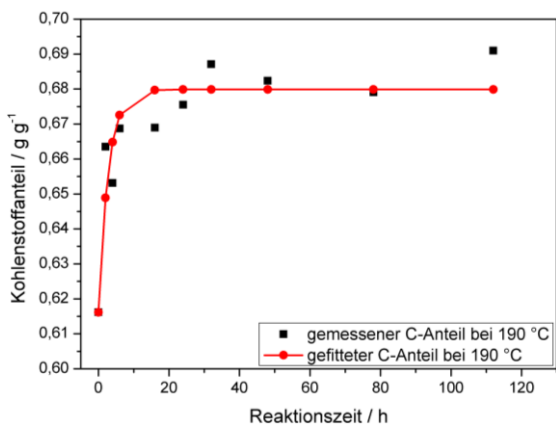
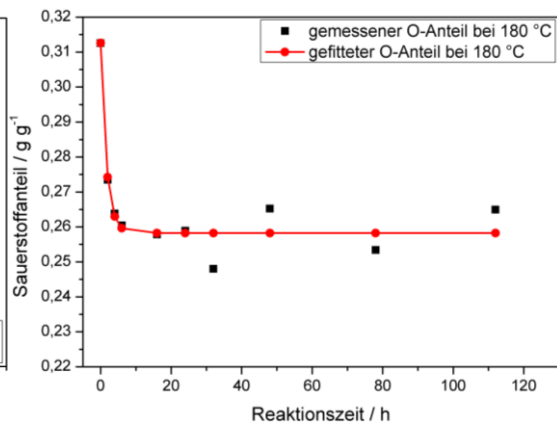
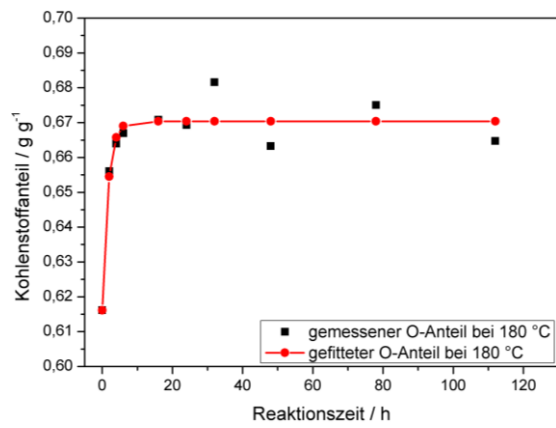
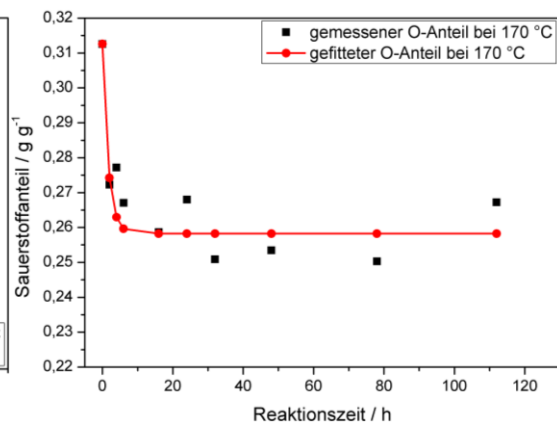
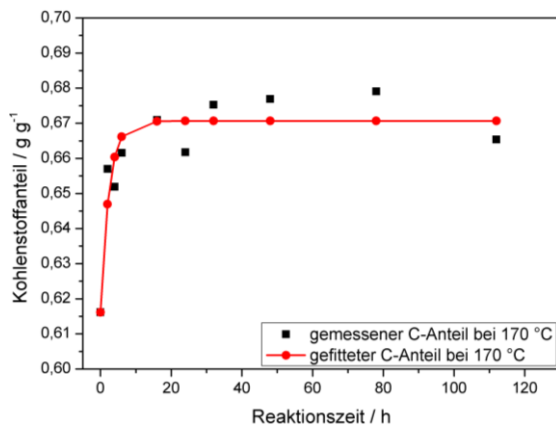


Abbildung 7.4.: Reaktionszeitabhängige Brennwerte $H_{EA,exp}$, $H_{EA,Fit}$ und H_{Gem} der HTC von Vanillinkohle bei 200 °C.

Auch hier ist eine Übereinstimmung der Brennwerte $H_{EA,exp}$ und $H_{EA,Fit}$ mit dem tatsächlich gemessenen Brennwerten H_{Gem} zu erkennen. Diese Tatsache beweist, dass das oben am Beispiel Vanillin vorgestellte Modell auf die HTC von Lignin übertragbar ist. Durch Einsetzen der in Tabelle 7.2 zusammengestellten Parameter in Gleichung 7.6 kann somit der Brennwert für die HTC von Lignin bei 200 °C in Abhängigkeit der Reaktionszeit berechnet werden.

Im Folgenden werden die Parametersätze für die HTC von Lignin bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die entsprechenden Elementaranalysen und dessen Fits sind in Abbildung 7.5 gezeigt.



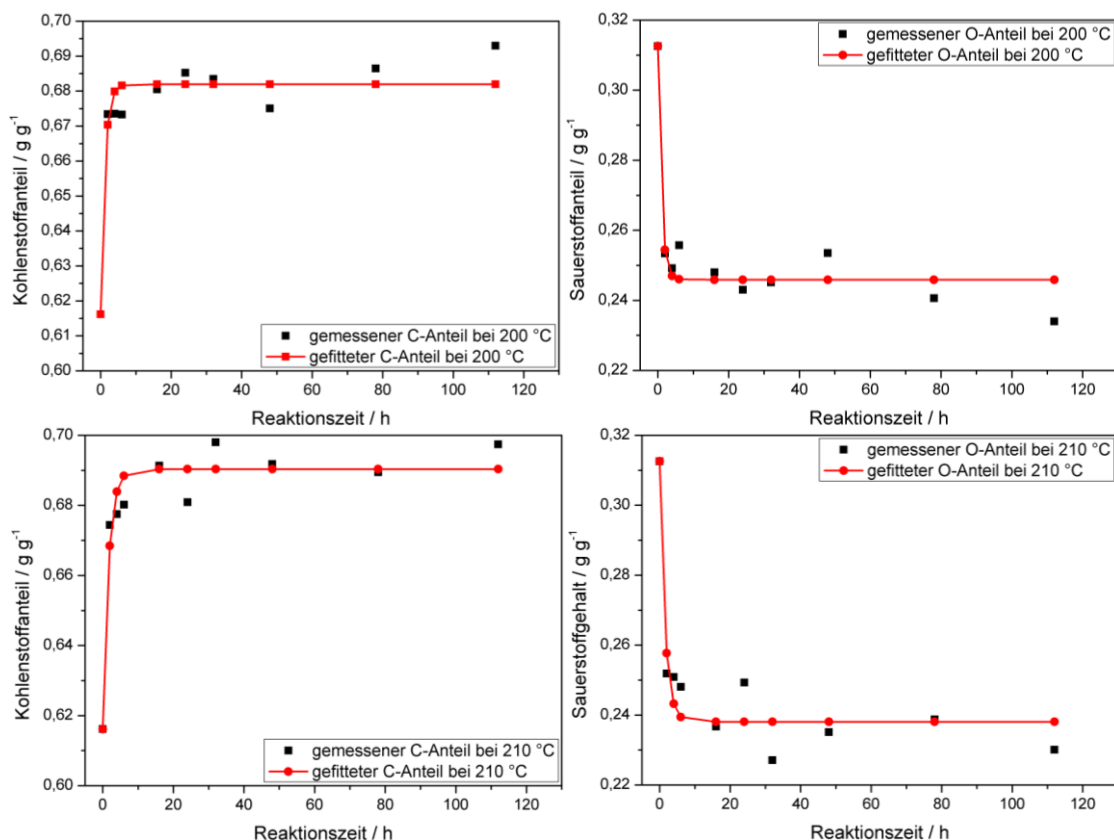


Abbildung 7.5.: Gemessene und gefittete C- bzw. O-Anteile der aus der HTC von Lignin resultierenden Feststoffen in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Parametersätze für die entsprechenden Fits bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt.

Tabelle 7.3.: Parametersätze der nach Gleichung 7.4 bzw. 7.5 gefitteten C- bzw. O-Gehalte bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temp. / °C	Parameter für C	Wert	Parameter für O	Wert	Mittlerer H-Gehalt
170	A_C	0,055 g g ⁻¹	A_O	0,054 g g ⁻¹	0,0607
	n_C	12,303	n_O	4,831	
	k_C	0,417 h ⁻¹	k_O	0,428 h ⁻¹	
180	A_C	0,054 g g ⁻¹	A_O	0,054 g g ⁻¹	0,0617
	n_C	12,362	n_O	4,754	
	k_C	0,616 h ⁻¹	k_O	0,611 h ⁻¹	
190	A_C	0,064 g g ⁻¹	A_O	0,064 g g ⁻¹	0,0611
	n_C	10,665	n_O	3,920	
	k_C	0,360 h ⁻¹	k_O	0,355	
200	A_C	0,066 g g ⁻¹	A_O	0,067 g g ⁻¹	0,0617
	n_C	10,364	n_O	3,688	
	k_C	0,869 h ⁻¹	k_O	1,029 h ⁻¹	
210	A_C	0,074 g g ⁻¹	A_O	0,074 g g ⁻¹	0,0613
	n_C	9,305	n_O	3,196	
	k_C	0,611 h ⁻¹	k_O	0,667 h ⁻¹	

Bei allen Temperaturen wird deutlich, dass ab 16 h ein nahezu konstanter Wert erreicht ist. Allerdings werden ein tieferer O-Gehalt und ein höherer C-Gehalt bei höheren Temperaturen erreicht als bei niedrigeren Temperaturen. Wie am Beispiel von Vanillin könnten die gefitteten Funktionen nun in die Dulong'sche Gleichung eingesetzt werden, woraus sich der Brennwert bestimmen lässt. Die Brennwerte H_{Fit} sind in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei verschiedenen Temperaturen in Abbildung 7.6 gezeigt.

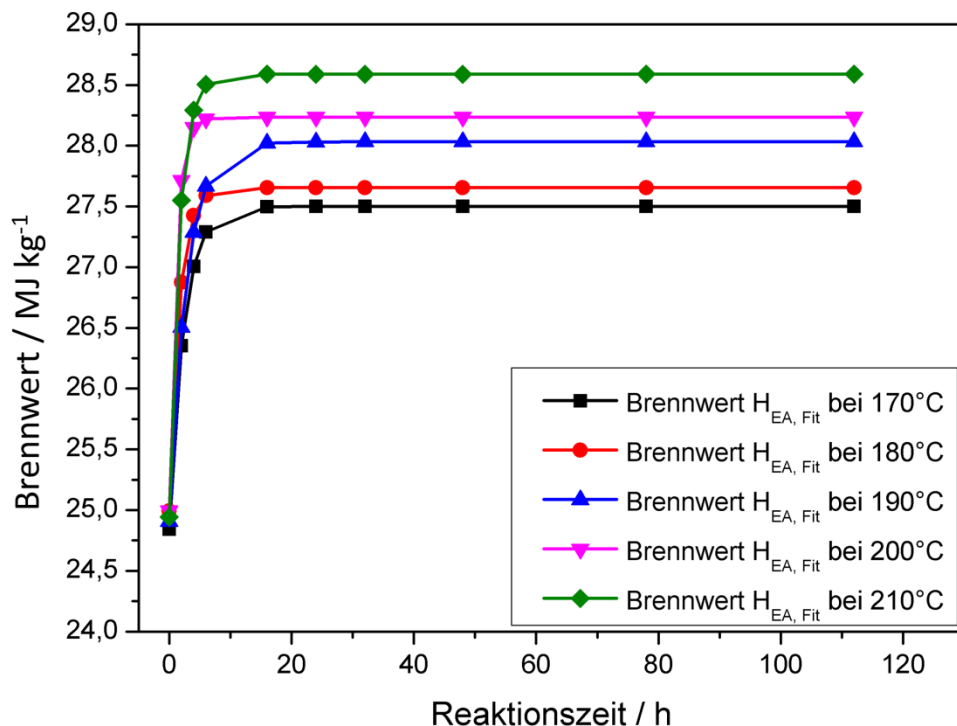


Abbildung 7.6.: Brennwerte H_{Fit} in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei verschiedenen Temperaturen von Ligninkohle.

Es ist somit davon auszugehen, dass die HTC von Lignin im Gegensatz zur HTC von Vanillin sehr schnell abläuft. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur werden lediglich eine Erhöhung des C-Gehaltes und eine Erniedrigung des O-Gehaltes bewirkt. Dies spiegelt sich in den ermittelten Brennwerten wieder. Bei höheren Reaktionstemperaturen ist ein höherer Brennwert zu erwarten als bei niedrigeren Temperaturen. Vergleicht man diese Beobachtung mit den Ergebnissen aus Kapitel 6, so lässt sich festhalten, dass die während der HTC von Lignin ablaufende Defunktionalisierung des Feststoffes bei höheren Temperaturen weiter fortschreitet als bei niedrigeren Temperaturen. Bezüglich der HTC von Lignin lässt sich somit eine optimale Reaktionszeit von 16 h ermitteln.

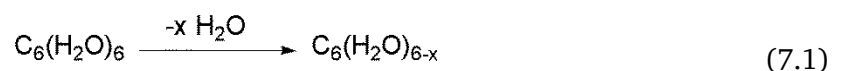
Zusammenfassung

Das hier vorgeschlagene Konzept erlaubt es anhand der elementaren Zusammensetzung einer Biomasse und der aus der HTC resultierenden Biokohle den Brennwert dieser Biokohle vorherzusagen. Bei einer gewünschten Reaktionstemperatur können C- bzw. O-Gehalt durch die Gleichungen 7.4 und 7.5 gefittet werden. Diese können in die Doulong'sche Gleichung eingesetzt werden, woraus der Brennwert in Abhängigkeit der Reaktionszeit resultiert. Um eine optimale Reaktionstemperatur zu ermitteln, müssten in diesem Zusammenhang Messungen über die Exo- bzw. Endothermie der einzelnen Reaktionen, welche während der HTC von der jeweiligen Biomasse ablaufen, getätigt werden. Unter Einbezug der Kohlenstoffeffizienz könnte so eine Energiebilanz ermittelt werden, die es erlauben würde neben einer optimalen Reaktionszeit eine sinnvolle Reaktionstemperatur zu ermitteln.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst.

8. Zusammenfassung

Aufgrund der fortschreitenden Verknappung fossiler Brennstoffe und des daraus resultierenden Klimawandels besteht an der HTC ein immenses wissenschaftliches Interesse. Die Hydrothermale Carbonisierung ist ein Verfahren, mit dem jegliche Art an Biomasse umgesetzt werden kann, wobei die resultierende Biokohle sowohl stofflich als auch energetisch genutzt werden kann. Grundsätzlich lässt sich die HTC als eine chemische Trocknung ansehen, wie das Beispiel Glucose zeigt:



Allerdings sind mechanistische und kinetische Details nicht ausreichend bekannt, um einen HTC-Reaktor projektieren zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Separationsansatz gewählt, wonach Biomasse aus vier Komponenten -Fette/Öle, Kohlenhydrate, Proteine und Lignin- besteht. Um Rückschlüsse auf die HTC von Biomasse treffen zu können, gilt es im ersten Schritt die HTC der einzelnen Komponenten zu untersuchen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Modellkomponente Lignin und dessen Baustein Vanillin. Bezüglich beider Komponenten wurden mechanistische und kinetische Untersuchungen durchgeführt, dessen Ergebnisse im Folgenden zusammengefasst werden.

HTC von Vanillin

Vanillin ist sowohl ein Baustein von Lignin als auch Nebenprodukt der HTC von Lignin. Deshalb wird die HTC von Vanillin mechanistisch und kinetisch untersucht. Im Folgenden wird der Mechanismus der HTC von Vanillin dargestellt.

- Neben einer großen Anzahl verschiedener monomerer Abbauprodukte von Vanillin, die durch Dehydratisierungen, Hydrolysen, Decarboxylierungen, Decarbonylierungen und verschiedene Arten von Redoxreaktionen entstehen (Kapitel 5.2.2), bilden sich Trimere.
- Diese Trimere können wieder mit weiteren Trimeren oder mit den monomeren Zwischenprodukten Oligimere bilden, wodurch ein 3D-Kohlegerüst aufgebaut wird. Diese Polyreaktion findet über eine Art Friedel-Crafts-Acylierung statt. Der vorgeschlagene Mechanismus ist nochmals in Abbildung 8.2 gezeigt.
- Durch die Kombination von TPD- und DRIFTS-Experimenten konnte eine detaillierte DRIFTS-Bandenzuordnung durchgeführt werden. Diese ist in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Tabelle 8.1.: DRIFTS-Bandenzuordnung von Vanillin-Kohle.

Funktionelle Gruppe	DRIFTS-Bande / cm^{-1}
Aromatische C=C-Schwingung	1595
Carbonsäure	1687, 1147
Anhydrid/Lacton	1730
Anhydrid	1850
Cyc. Anhydrid	1913
Methoxy-Schwingung	2837
Aliphatische CH-Schwingung	2993, 2960, 2920
Aromatische CH-Schwingung	3016
Div. Hydroxylschwingungen	3100 - 3700

- Die kinetische Untersuchung der Feststoffänderung während der HTC von Vanillin zeigt eine schnellere Abnahme von Anhydridfunktionalitäten als von Carbonsäuren. Ein Reaktionskanal könnte die schnelle Hydrolyse von Anhydriden zu Carbonsäuren gefolgt von der geschwindigkeitsbestimmenden Decarboxylierung dieser Carbonsäuren sein.
- Mit steigender Reaktionszeit wächst die Anzahl an aromatischen CH-Gruppen, wobei die Anzahl an aliphatischen CH-Gruppen sinkt. Dies spricht für fortschreitende Aromatisierungsreaktionen und die Ausbildung eines Kohlegerüsts in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

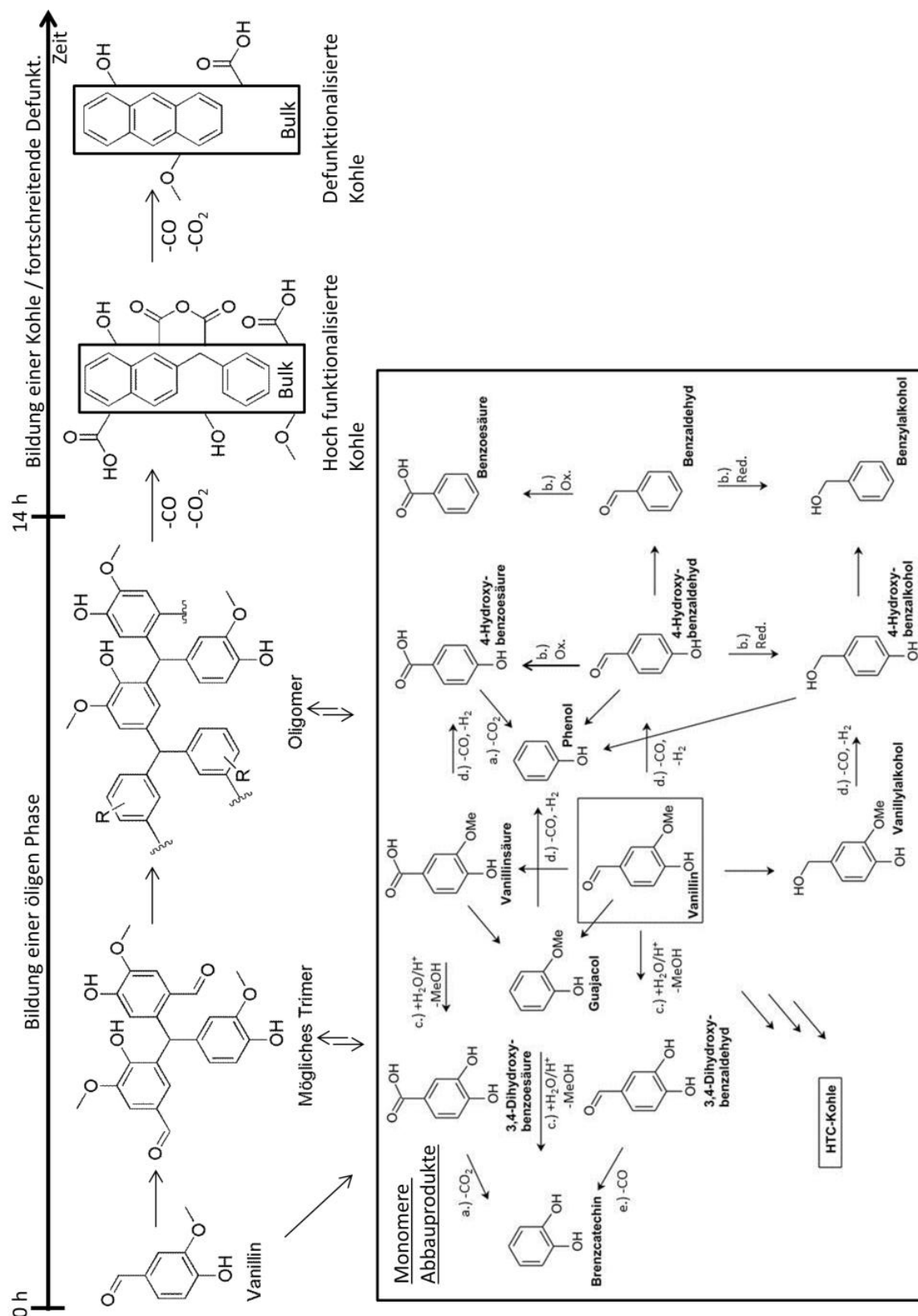


Abbildung 8.2.: Mechanistischer Vorschlag der HTC von Vanillin. Decarboxylierungen (a.), Redox-Reaktionen (b.), Hydrolysen (c.), Demethanolisierungen (d.) [Kar 2005] und Decarbonylierungsreaktionen (e.).

- Mit steigender Temperatur findet eine schnellere Defunktionalisierung des Feststoffes statt.

HTC von Lignin

Neben der HTC von Vanillin wurde auch die HTC von Lignin untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

- Im Gegensatz zu Vanillin entsteht bei der HTC von Lignin sofort ein Feststoff.
- Alle Komponenten in der Flüssigphase entstehen durch die Defunktionalisierung des Feststoffes während der HTC.
- Dabei entstehen HMF, Ameisensäure, Furfural und Glyoxalsäure als Zwischenprodukte in der Flüssigphase. Nach dem Überschreiten einer Maximalkonzentration werden diese Komponenten in den entstehenden Feststoff eingebaut.
- Methanol und Essigsäure reichern sich hingegen in der Flüssigphase an, bis ein konstanter Wert erreicht ist.
- Durch die TPD/DRIFTS-Kombination konnte wie bei Vanillin-Kohle eine detaillierte DRIFTS-Bandenzuordnung generiert werden, welche in Tabelle 8.2 zusammengefasst ist.

Tabelle 8.2.: DRIFTS-Bandenzuordnung von hydrothermal carbonisiertem Lignin.

Funktionelle Gruppe	DRIFTS-Bande / cm^{-1}
Aromatische C=C-Schwingung	1607
Carbonsäure	1710, 1691, 1150
Anhydrid/Lacton	1744
Anhydrid	1805
Cyc. Anhydrid	~1900
Methoxy-Schwingung	2847
Aliphatische CH-Schwingung	2993, 2960, 2920
Aromatische CH-Schwingung	3061
Div. Hydroxylschwingungen	3100 - 3700

- Die kinetische Untersuchung der Feststoffänderung während der HTC von Lignin lässt ebenfalls die Reaktion von Wasser mit Anhydriden zu Carbonsäuren vermuten, welche anschließend unter Bildung von CO_2 decarboxylieren. Allerdings ist hier im Gegensatz zur HTC von Vanillin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Hydratisierung zur Carbonsäure, welche anschließend schnell zu CO_2 und Wasser abreagiert.
- Der starke Anstieg der aromatischen CH-Bandenintegrale in kurzer Zeit beweist eine schnelle Ausbildung eines 3D-Kohlegerüsts.

-
- Bei einer Reaktionszeit von 20 h weisen alle Funktionalitäten, bis auf die aromatische CH-Schwingung zwischen 180- und 200 °C ein Maximum auf. Dies spricht dafür, dass im ersten Schritt der HTC von Lignin die identifizierten Funktionalitäten am Feststoff gebildet werden und dieser anschließend defunktionalisiert wird.

Formalkinetik der HTC von Vanillin und Lignin

Das vorgeschlagene Konzept erlaubt es anhand der elementaren Zusammensetzung einer Biomasse und der aus der HTC resultierenden Biokohle den Brennwert dieser Biokohlen vorherzusagen. Bei einer gewünschten Reaktionstemperatur können C- bzw. O-Gehalt durch empirisch gefundene Gleichungen gefittet werden. Diese können in die Doulong'sche Gleichung eingesetzt werden, woraus der Brennwert in Abhängigkeit der Reaktionszeit resultiert. Um eine optimale Reaktionstemperatur zu ermitteln, müssten in diesem Zusammenhang Messungen über die Exo- bzw. Endothermie der einzelnen Reaktionen, welche während der HTC von der jeweiligen Biomasse ablaufen, getätigt werden. Unter Einbezug der Kohlenstoffeffizienz könnte so eine Energiebilanz ermittelt werden, die es erlauben würde neben einer optimalen Reaktionszeit eine sinnvolle Reaktionstemperatur zu ermitteln.

Im folgenden Abschnitt wird ein Ausblick gegeben.

9. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die HTC von Lignin und dessen Monolignol Vanillin vorgestellt. Dabei wurde neben der Kinetik der Feststoffänderung beider Moleküle auch ein Mechanismus bezüglich der HTC von Vanillin vorgeschlagen. Dieser erlaubt es Rückschlüsse auf die HTC von Lignin zu ziehen.

Um einen detaillierten Mechanismus der HTC von Lignin vorschlagen zu können, wäre es auch hier sinnvoll die HTC unter Zusatz von Phenol als Abfangreagenz durchzuführen. So könnte zum einen die Zersetzung von Lignin unter hydrothermalen Bedingungen ermittelt werden und weiterhin der Aufbau des 3D-Kohlegerüsts beschrieben werden. Die besondere Herausforderung liegt hierbei allerdings in der Identifikation der großen Anzahl von Monolignolen, welche bei der hydrothermalen Zersetzung von Lignin entstehen. Zudem ist davon auszugehen, dass diese untereinander reagieren und mit dem Feststoff im Gleichgewicht stehen.

Darüber hinaus ist es nötig die HTC aller weiteren Modellkomponenten – Fette/Öle, Kohlenhydrate, Proteine, Lignin – zu verstehen, um im nächsten Schritt deren Mischungen zu untersuchen. Abbildung 9.1 zeigt schematisch diesen Zusammenhang.

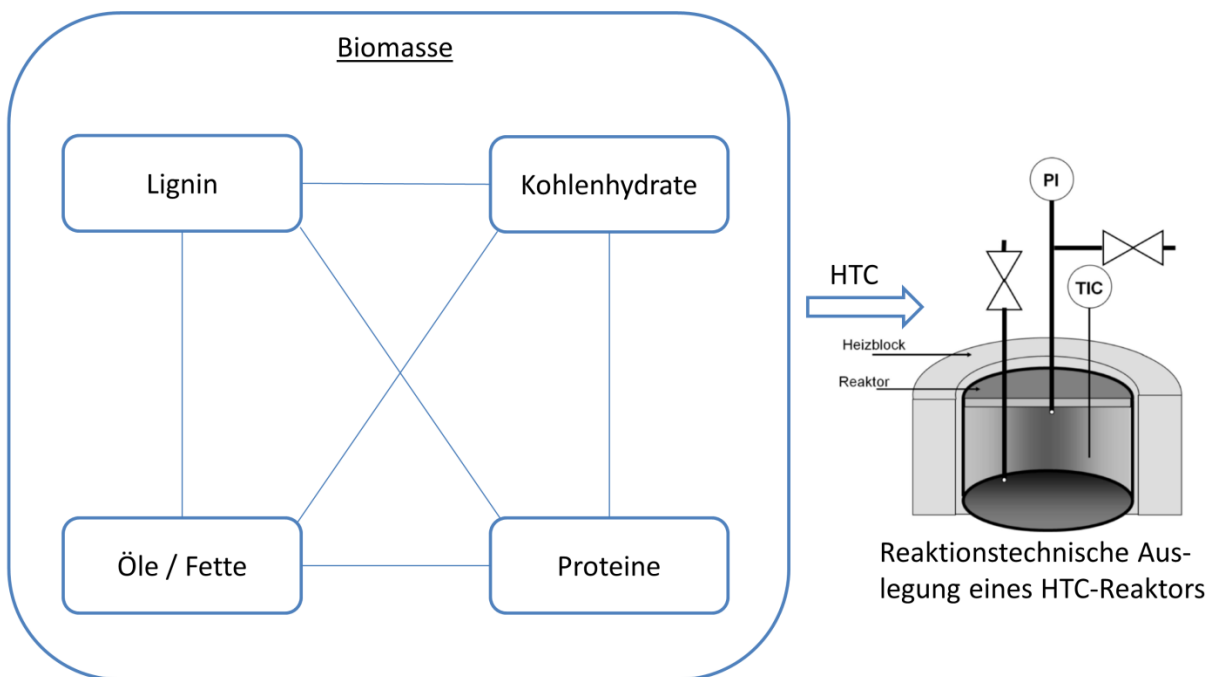


Abbildung 9.1.: Schematische Darstellung der Zusammensetzung von Biomasse. Die Verbindungslinien zeigen die Kombinationen der Modellkomponenten, die zu untersuchen sind, um die HTC von Biomasse zu verstehen. Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben eine rationale reaktionstechnische Auslegung eines HTC-Reaktors.

Sind mechanistische und kinetische Details der einzelnen Komponenten und dessen Mischungen bekannt, können diese Ergebnisse mit denen realer Biomassen verglichen werden. Basierend auf diesen Ergebnissen ist es möglich einen HTC-Reaktor rational auszulegen.

Eine weitere Möglichkeit zur Auslegung eines HTC-Reaktors ist die Formulierung einer Formalkinetik. Deshalb wurden in dieser Arbeit optimale Betriebspunkte anhand der elementaren Zusammensetzung von Vanillin und Lignin gefittet. Diese beziehen sich auf Brennwert, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur. In diesem Zusammenhang könnten festgestellt werden, ob die ermittelten mathematischen Zusammenhänge auf reale Biomassen übertragbar sind.

10. Literaturverzeichnis

- [Ant 2003] Michael Jerry Antal und Morten Grønli. »The Art, Science, and Technology of Charcoal Production†«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42.8, **2003**, S. 1619–1640.
- [Ant 2006] M. Antonietti, *Max Planck Forschung*, **2006**, 4, 77-78.
- [Aki 2002] N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 2725-2750.
- [Arn 2007] J-D. Arndt et al. *Chemie Ingenieur Technik*, 79, **2007**, (5), 521-528.
- [Bac 2009] Niki Baccile u. a. »Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS ¹³C NMR Investigations«. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.22 (2009), S. 9644–9654.
- [Ber 1928] F. Bergius, A.Schmidt, *Über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser*, *Die Naturwissenschaften*, **1928**, 16, 1-10.
- [Ber 1930] E. Berl, H. Koch, *Über die Entstehung der Kohlen.*, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1930**, 43, 1018-1019.
- [Ber 1932a] E. Berl, A.Schmidt, *Die Entstehung von Erdöl, Asphalt und Steinkohle.*, *Justus Liebig Annalen der Chemie*, **1932**, 493, 97-123.
- [Ber 1932b] E. Berl, A.Schmidt, *Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in alkalischem Medinm*, *Justus Liebig Annalen der Chemie*, **1932**, 493, 283-303.
- [Ber 1939] E. Berl, D. Koerber, *Studies on Cellulose Compounds*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry Society*, **1939**, 61, 154-157.
- [Bmj2001] Bundesministeriums der Justiz. »Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse«. In: (2001).
- [Boe 2002] H.P. Boehm, *Carbon* **2002**, 40, 145-149.
- [Bor 2009] Borges da Silva, et al., *Chem. Eng. Res. Des.*, 87, **2009**, 1276-1292.
- [Bou 2009] Nikolaos Boukis u. a. »Hydrothermale Vergasung – Aktivitäten des Forschungszentrums Karlsruhe«. In: *Gülzower Fachgespräche* 33, **2009**, S. 88–95.
- [Bra 2009] P. Brandt, *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 4, **2009**, 151-154
- [Bri 2003] J. Li, B. Brill, *Kinetics of Decarboxylation of Aliphatic Amino Acids and Comparison with the Rates of Racemization*, *pectroscopy of Hydrothermal Reactions*, **2003**, 26.
- [Chi 1999] C. Shu, *Pyrazine Formation from Serine and Threonine*, *J. Agric. Food Chem.*, **1999**, 47, 4332-4335.

-
- [Cla 2012a] Jonathan Clayden, Nick Greeves und Stuart Warren. *Organic Chemistry*. Oxford University Press, **2012**, 555ff.
- [Cla 2012b] Jonathan Clayden, Nick Greeves und Stuart Warren. *Organic Chemistry*. Oxford University Press, **2012**, S. 1081.
- [Con 1966] J. F. Connolly, *J. Chem. Eng. Data* **1966**, 11, 13-16.
- [Cox 2007] J. Cox, T. Seward, *The reaction kinetics of alanine and glycine under hydrothermal conditions*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2007**, 71, 2264–2284.
- [Dan 1998] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, *Carbon* **1998**, 36, 1821-1831.
- [Deb 2001] Renata Debowska und Andrzej Podstolski. »Properties of Diphenolase from *Vanilla planifolia* (Andr.) Shoot Primordia Cultured in Vitro«. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49.7 (2001), S. 3432–3437.
- [Dem 1997] A. Demirbas, *Fuel*, **1997**, 79, 5, 431-435.
- [Dom 2002] M. Domingo-Garcia, F.J. Lopez Garzon, M.J. Perez-Mendoza, J. Colloid Interface Sci. **2002**, 248, 116-122.
- [Dür 2010] J. Düring, *Kohle aus Biomasse – Utopie oder reales "Allheilmittel"?* <http://www.netwerk-laendlicher-raum.de>, **2010**.
- [Faix 2008] Oskar Faix. *Chemie des Holzes-Taschenbuch der Holztechnik*. Hrsg. von André Wagenführ und Frieder Scholz. Fachbuchverlag im Carl Hanser Verlag Leipzig, **2008**, 127–259.
- [Fan 1993] P.E. Fanning, M.A. Vannice *Carbon* **1993**, 31, 721-730.
- [Fan 2005] J. Fangming, Z. Zhouyu, M. Takehiko, *Environmental Science & Technology* **2005**, 39, 1893-1902.
- [Fen 1989] D. Fengel, G. Wegender, *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*, de Gruyter, **1989**, 613.
- [Fig 1999] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao, *Carbon*, **1999**, 37, 1379-1389.
- [Fra 1977] Franck, Knoop, *Kohlevereedelung, Chemie und Technologie*, **1977**, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [Fun 1969] Herbert Funke. »Chemisch-analytische Untersuchungen verschiedener archäologischer Funde«. Diss. Universität Hamburg, **1969**.
- [Fun 2010] Axel Funke und Felix Ziegler. »Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering«. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4.2, **2010**, S. 160–177.

-
- [Fun 2011] Axel Funke und Felix Ziegler. »Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass«. In: *Bioresource Technology* 102.16 **2011**, S. 7595 –7598.
- [Gla 2011] Ch. Glasner et al., *Chemie Ingenieur Technik*, 83, **2011** 37, 1517-1528.
- [Gom 1999] V. Gómez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C.J. Duran-Valle, J. Pastor-Villegas, *Carbon* **1999**, 37, 1517-1528.
- [Gom 2002] V. Gómez-Serrano, P.M. Álvarez, J. Jaramillo, F.J. Beltrán, *Carbon* **2002**, 40, 523-529.
- [Gri 1983] U. Grigull. »Dielektrizitätskonstante und Ionenprodukt von Wasser und Wasserdampf«. In: *Brennstoff Wärme Kraft* 35, **1983**, S. 6.
- [Gro 1986] K. H. Grote, *Taschenbuch für den Maschinenbau*, **1986**.
- [Gui 2009] M. Guiotoku, C.R. Rambo, F.A. Hansel, W.L.E. Magalhaes, D. Hotza, *Materials Letters*, **2009**, 63, 2707-2709.
- [Has 2007] R. Hashaikh u. a. »Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion«. In: *Fuel* 86.10–11, 2007, S. 1614 – 1622.
- [Hay 2000] S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia, F. Carrasco-Marin, J. River-Utrilla, J.P. Joly, *Carbon*, **2000**, 38, 1297-1308.
- [Her 2004] A. M. Herring et al., *Fuel*, **2004**, 83, 1483-1494.
- [Hes 1995] M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **1995**, 5. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart.
- [Hir 1999] Hans Günther Hirschberg, *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau*. Springer Verlag, **1999**, S. 436.
- [Hoe 2011] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, *Energy & Fuels* **2011**, 25, 1802-1810.
- [Hou 1986] T. J. Houser et al., *Fuel*, 65, **1986**, 827-832.
- [Jun 2003] J. Li, T. Brill, *Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 25: Kinetics of the Decarboxylation of Protein Amino Acids and the Effect of Side Chains on Hydrothermal Stability*, *Journal of Phys. Chem.*, **2003**, Ausgabe(107), 5987-5992.
- [Kal 2009] M. Kaltschmitt et al. *Energie Aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Hrsg. Von Springer Verlag Berlin und Heidelberg, **2009**.
- [Kam 2006] B. Kamm, B. U. Schneider, R. F. Hüttl, *Forum der Forschung* **2006**, 19, 53-62.
- [Kan 2013] Shimin Kang, Xianglan Li, Juan Fan, Jie Chang. „Hydrothermal conversion of lignin: A review. *Renewable and Sustainable Energy Review*“s. South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China. **2013**.

-
- [Kar 2005] S.Karagöz et al., *Fuel* 87.4-8 **2005**, 875-884.
- [Kit 2016] <http://www.ikft.kit.edu/downloads/boukis-flyer-verena.pdf>, aufgerufen am 14.03.2016.
- [Kli 2006] D. Klingler, *Energetische Nutzung von feuchter Biomasse in überkritischem Wasser*, Dissertation TU Darmstadt **2006**.
- [Koh 2010] S. Kohl, *Oberflächenoxide auf kohlenstoffbasierten Materialien*, Dissertation TU Darmstadt, **2010**.
- [Koh 2010b] S. Kohl, Dissertation, TU-Darmstadt **2010**.
- [Kön 1955] H.-G. Könnecke und E. Leibnitz. »Zur Kenntnis der Druckinkohlung von Braunkohlen in Gegenwart von Wasser. II«. In: *Journal für Praktische Chemie* 1.3, **1955**, S. 200–208.
- [Kre 1950] D. Van Krevelen, *Fuel*, **1950**, 29, 269-284.
- [Kre 1962] D. J. W Kreulen. *Sechs Abhandlungen über Braunkohle/ Lignite*. Akademie Verlag, Berlin, 1962, S. 46–80.
- [Kru 2007a] A. Kruse und E. Dinjus. »Hot compressed water as reaction medium and reactant 2. Degradation reactions«. In: *J. of Supercritical Fluids* 41, **2007**, S. 361–379.
- [Kru 2007b] A. Kruse und E. Dinjus. »Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions«. In: *Journal of Supercritical Fluids* 39, **2007**, S. 362–380.
- [Kru 2013] Andrea Kruse, Axel Funke und Maria-Magdalena Titirici. »Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials«. In: *Current Opinion in Chemical Biology* 17.3 **2013**. Next generation therapeutics • Energy, S. 515 – 521.
- [Kun 2008] S. Kundu, Y. wang, W. Xia, M. Muhler *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 16869-16878.
- [Lan 2006] L.L. Lanley, D.E. Villanueva, D.H. Fairbrother, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 169-178.
- [Lew 1997] M.D. Lewan. »Experiments on the role of water in petroleum formation«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61.17 (1997), S. 3691–3723.
- [Lie 2013a] M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik*, **2013**, 85, No. 4, 516–522.
- [Lie 2013b] Miriam Liebeck und Herbert Vogel. »Ein nachhaltiges Konzept zur Bereitstellung von reinem CO₂ als C-Quelle für Solarfuels - Synergien zwischen Biokohle und Biogas«. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85.5, **2013**, S. 618–624.
- [Lie 2014] M. Liebeck, „Untersuchung zur Hydrothermalen Carbonisierung an Modellschubstanzen“, Dissertation, TU Darmstadt 5.**2014**
-

-
- [Lin 2001a] L. Lin, Y. Yao, N. Shiraishi, *Holzforschung*, **2001**, 55, 617-624.
- [Lin 2001b] L. Lin, *Holzforschung*, **2001**, 55, 625-630.
- [Lin 2004] L. Lin, *Carbonhydrate Polymers*, **2004**, 57.2, 123-129.
- [Lin 2006] Peter Bender und Harald Ranke. »Verfahren und Vorrichtung zur dezentralen Pyrolyse von Biomasse«. Pat. DE102006003411A1. **2006**.
- [Mar 2007] S. Marcinowski *BASF growth clusters; We innovate for growth* Presentation **2007**.
- [Miz 1996] T. I. Mizan, P. E. Savage, R. M. Ziff, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 403-408.
- [Miu 2001] K. Miura et al. *Energy & Fuels*, **2001**, 15, 599-610.
- [Mor 1997] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, A. Mueden *Carbon* **1997**, 35, 1619-1626.
- [Mun 1995] M. Sohn, Chi-Tang Ho, *Ammonia Generation during Thermal Degradation of Amino Acids*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1995**, (43), 12.
- [Mur 1972] J.B. Murray und D.G. Evans. »The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal«. In: *Fuel* 51.4, **1972**, S. 290 –296.
- [Nim 1974] Horst Nimz. »Beech Lignin—Proposal of a Constitutional Scheme«. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 13.5, **1974**, S. 313–321.
- [Nis 2014] NIST Infrarot Datenbank. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, aufgerufen am 07.06.2014.
- [Oku2004] Kazuhide Okuda u. a. »Disassembly of lignin and chemical recovery-rapid depolymerization of lignin without char formation in water–phenol mixtures«. In: *Fuel Processing Technology* 85.8–10 **2004**. Selected Proceedings of the 8th Japan-China Symposium on Coal and {C1} Chemistry, S. 803 –813.
- [Pet 2008] Andrew A. Peterson u. a. »Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies«. In: *Energy Environ. Sci.* 1, **2008**, S. 32–65.
- [Pfe 2011] Christian Pfeifer, Master-Thesis, **2011**.
- [Ram 1987] S. Ramayya et al. *Fuel*, 66, **1987**, 1364-1371.
- [Ral 1999] J. Ralph, Lignin Structure: Recent Developments. US Dairy Forage Research Center, 25.10.1999, abgerufen am 04.08.2013.
http://www.dfrc.wisc.edu/dfrcwebpdfs/jr_brazil99_paper.pdf
- [Reb 1959] C.J. Rebert, W. A. Kay, *AlChE* **1959**, 5, 285-289.
- [Ric 2010] Fritz Richards. »Massen- und Energiebilanzen bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Biomasse«. In: *Workshop Biokohle, Justus-Liebig-Universität Giessen*, **2010**.

-
- [Sat 2004] N. Sato, T. Quitain, *Reaction kinetics of amino acid decomposition in high temperature and high-pressure water.*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **2004**, 43, 3217-3222.
- [Sch 08] J. Schwenkenbecher, Berliner Zeitung, 25.08.2008.
- [Sev 2009] M. Sevilla , B. Fuertes, *The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose*, Carbon, **2009**, 47, 2281-2289.
- [Sha 2004] Shamara et al. *Fuel* **2004**, 83, 1469-1482.
- [Sni 2000] J. Snider, R. Wolfenden, *The Rate of Spontaneous Decarboxylation of Amino Acids*, J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 11507-11508.
- [Sur 1993] J. Surygala, R. Wandas, E. Sliwka, *Fuel*, **1993**, 72 409-411.
- [Tay 2001] J. D. Taylor et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 67-74.
- [Ter 1952] Ernst Terres. »Über die Entwässerung und Veredlung von Rohtorf und Rohbraunkohle«. In: *Brennstoff-Chemie* 33, **1952**, S. 1–12.
- [Tes 1999] J.W. Tester, J.A. Cline, *Corrosion* **1999**, 55, 1088-1100.
- [Tit 2007a] M.-M. Titrici, A. Thomas, M. Antonietti, *New. J. Chem.* **2007**, 31, 787-789.
- [Tit 2007b] M.-M. Titrici, A. Thomas, S Yu, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 420-4212.
- [Tit 2009] M.-M. Titrici, R. Demir-Cakan, N. Bacille, *Chem. Mater.* **2007**, 21, 484-490.
- [Tje 2005] B.F. Tjeerdsma, H. Militz, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **2005**, 63, 102-111.
- [Tsa 1992] C. C. Tsao et al. *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 107-113.
- [Tow 1988] S. H. Townsend et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 143-149.
- [Vog 1999] D. Bröll, H. Vogel et al. „Chemie in überkritischem Wasser“ *Angew. Chem.* **1999**, 3180 – 3196.
- [Wah 2011] Wahyudiono, Mitsuru Sasaki und Motonobu Goto. »Thermal decomposition of guaiacol in sub- and supercritical water and its kinetic analysis«. English. In: *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **2011**, 13.1, S. 68–79.
- [Yan 2010] W. Yan, J. T. Hastings, T. C. Acharjee, *Energy Fuels* **2010**, 24, 4738-4742.
- [Zaw 1989] J. Zawadzki, *Chem. Phys. Carbon*, **1989**, 21, 147-380.
- [Zhu 1994] Q.L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, *Energy & Fuels*, **1994**, 8, 714-718.
- [Zie 1996] U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, *Carbon*, **1996**, 34, 983-998.

11. Anhang

11.1. HPLC-Kalibrierung zur Untersuchung der Flüssigphase der HTC von Vanillin

Zur Kalibrierung der HPLC, mit der die Flüssigphase von Vanillin untersucht wurde, sind Verdünnungsreihen im Bereich von 10^{-5} - 1 % (g g^{-1}) der jeweiligen Reinstoffe verwendet worden. Der Bereich von Vanillin lag zwischen 10^{-5} -und 2 % (g g^{-1}). Die jeweiligen Kalibrierkurven wurden mit einem Polynom dritten Grades erstellt:

$$y = ax + bx^2 + cx^3 \quad (11.1)$$

Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5.6 zusammengestellt.

Tabelle 11.1.: Parameter der Kalibrierkurven zur Bestimmung der Massenkonzentrationen in mg L^{-1} .

Name	$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^{14}$	$c \cdot 10^{20}$	$\Delta a \cdot 10^7$	$\Delta b \cdot 10^{15}$	$\Delta c \cdot 10^{23}$	R^2
1	18,4	-64,3	4,14	0,27	5,45	15,5	0,999
2	47,1	-172	9,55	3,92	27,7	39,8	0,999
3	11,2	-41,7	0,497	8345	16,4	7,22	0,999
4	41,3	-524	22,7	13,4	91,4	142	0,999
5	23,3	-123	3,17	2,87	11,0	9,34	0,999
6	28,4	-69,1	2,26	0,97	4,16	3,64	0,999
7	60,8	-120	2,71	100	281	192	0,999
8	4,97	-7,09	0,007	2,99	3,63	0,960	0,999
9	6,60	-12,1	0,09	4,01	4,56	1,17	0,999
10	4,89	-0,355	0,03	0,13	0,17	0,04	0,999
11	13,5	-34,7	0,29	0,61	0,90	0,31	0,999

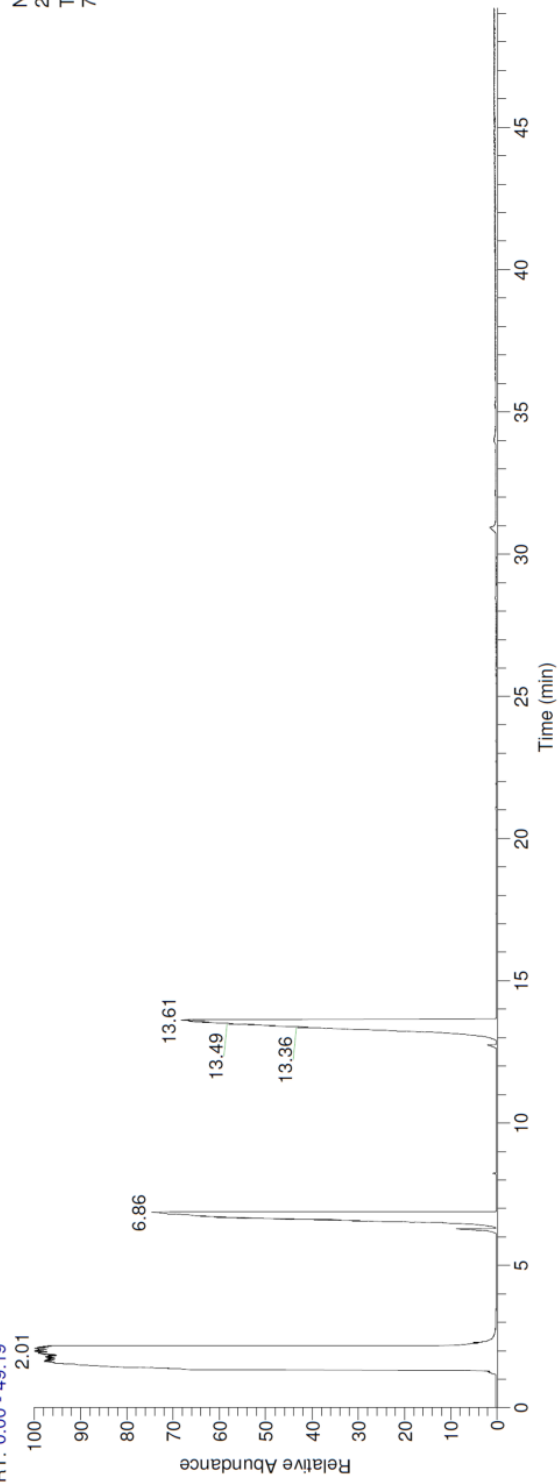
11.2. GC-MS-Spektren der Flüssigphase der HTC der Phenol/Vanillin-Mischung

Die folgenden Abbildungen zeigen die aufgenommenen GC-MS Chromatogramme in der Reihenfolge:

- GC-Chromatogramm
- MS-Spektrum von Phenol bei einer Retentionszeit von 6,8 min
- MS-Spektrum von Guajacol bei einer Retentionszeit von 8,2 min
- MS-Spektrum von Vanillin bei einer Retentionszeit von 13,6 min
- Das MS-Spektrum der Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ist in Kapitel 5.2.4 zu finden

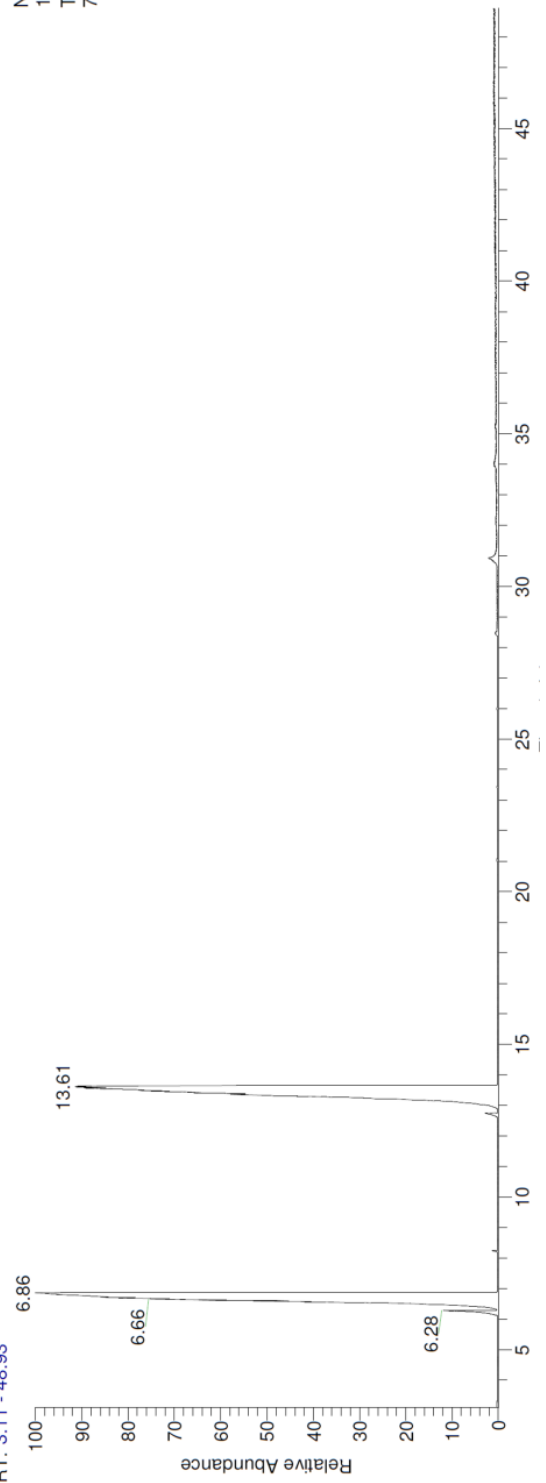
73545
200grad/15bar/12h
RT: 0.00 - 49.19

NL:
2.19E7
TIC MS
73545



RT: 3.11 - 48.93

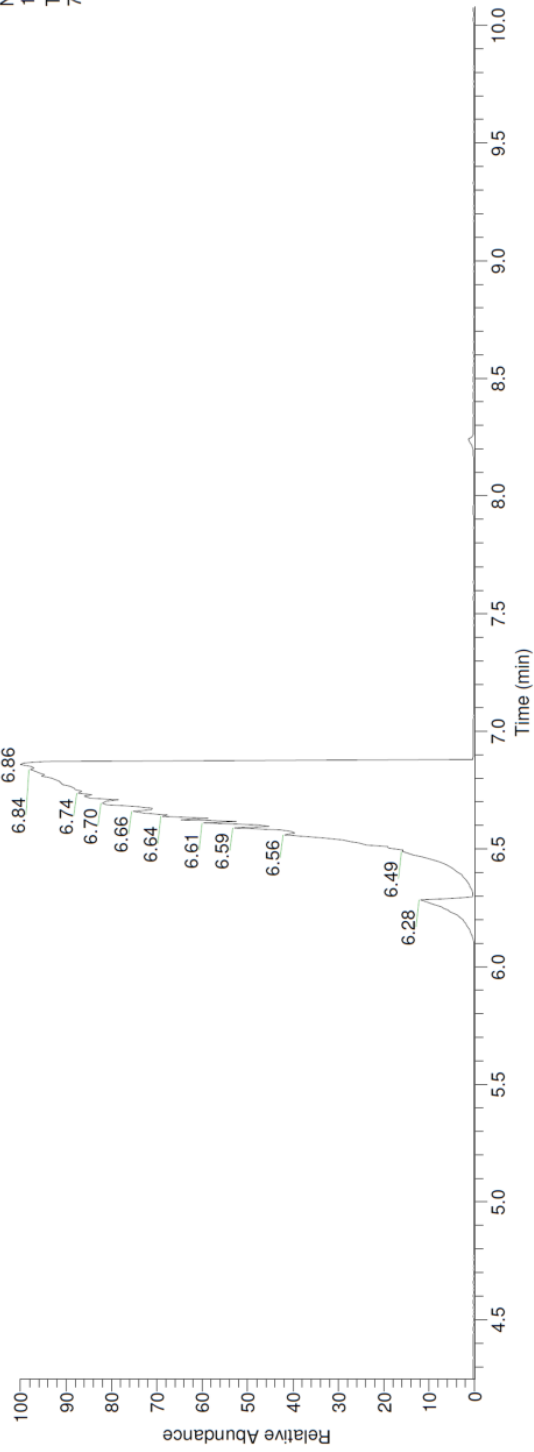
NL:
1.64E7
TIC MS
73545



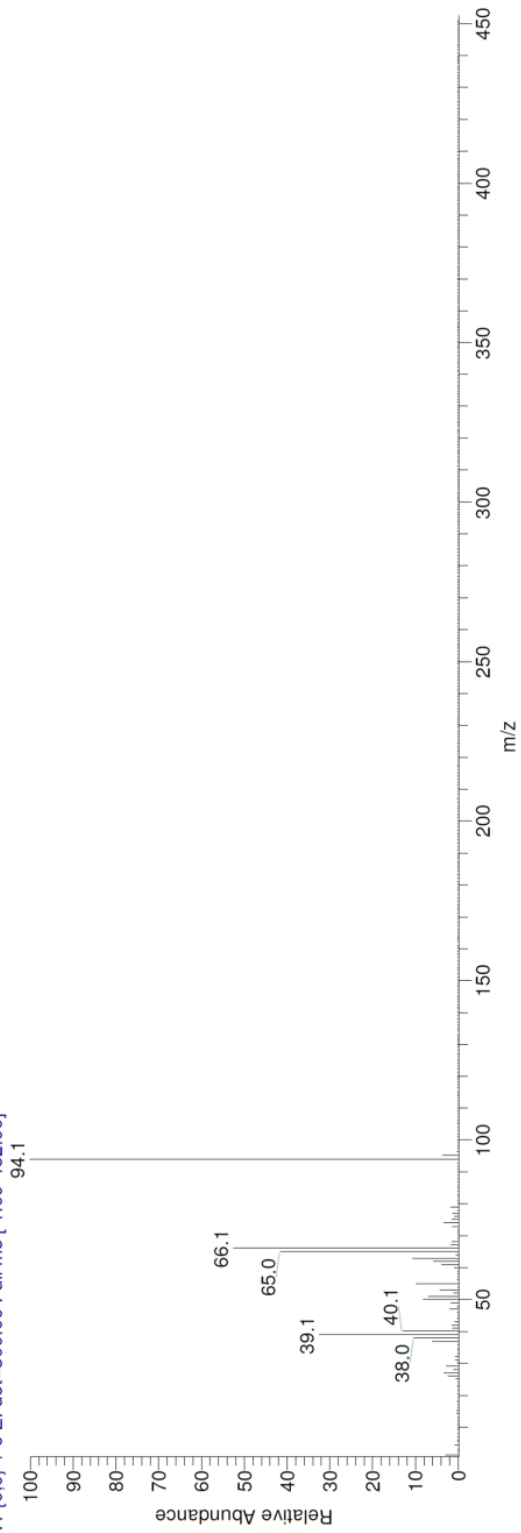
73545
200grad/15bar/12h

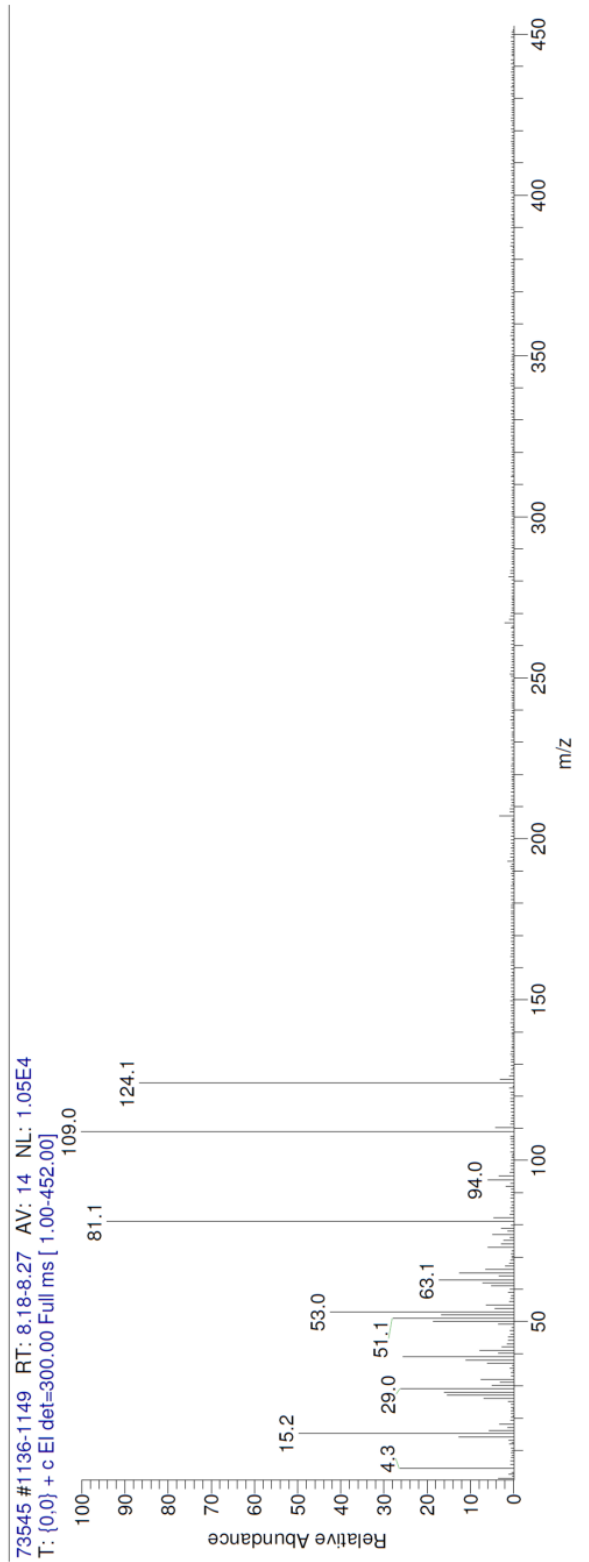
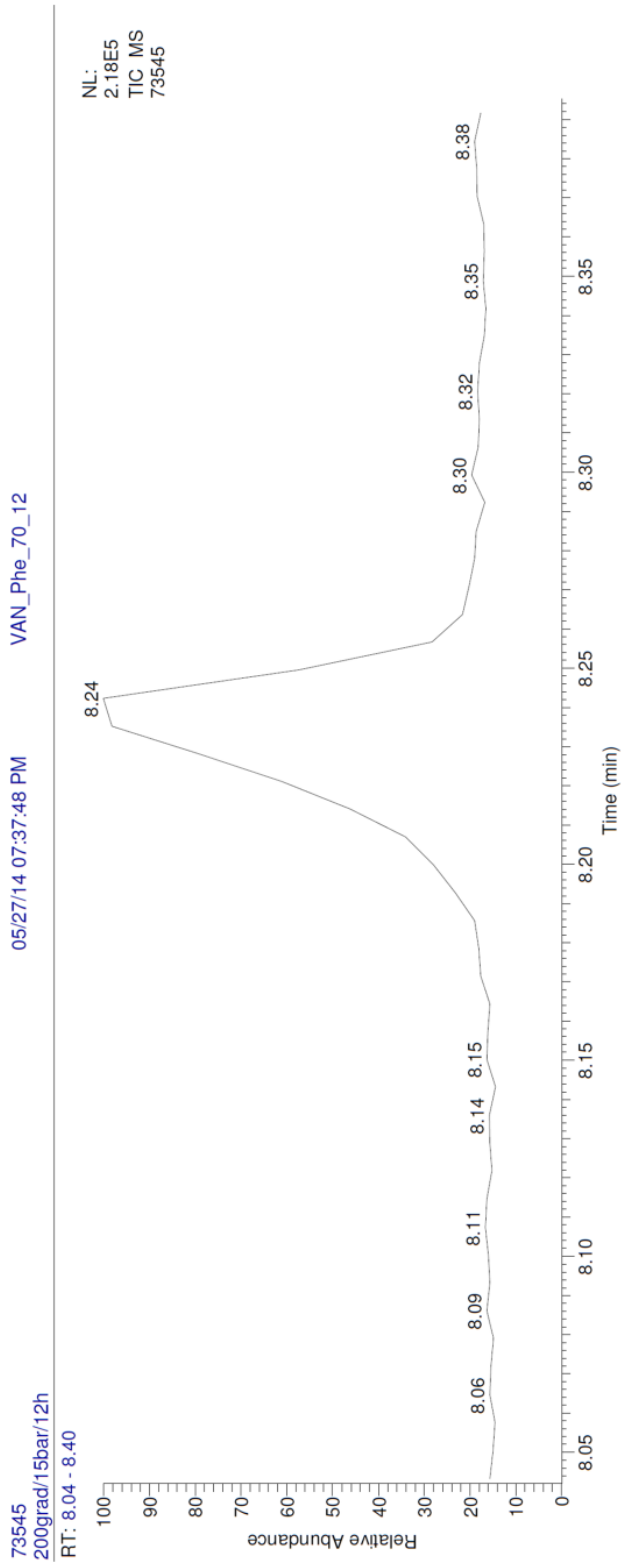
RT: 4.25 - 10.08

NL:
1.64E7
TIC MS
73545



73545 #884-956 RT: 6.38-6.89 AV: 73 NL: 2.46E6
T: {0,0} + c EI det=300.00 Full ms [1.00-452.00]





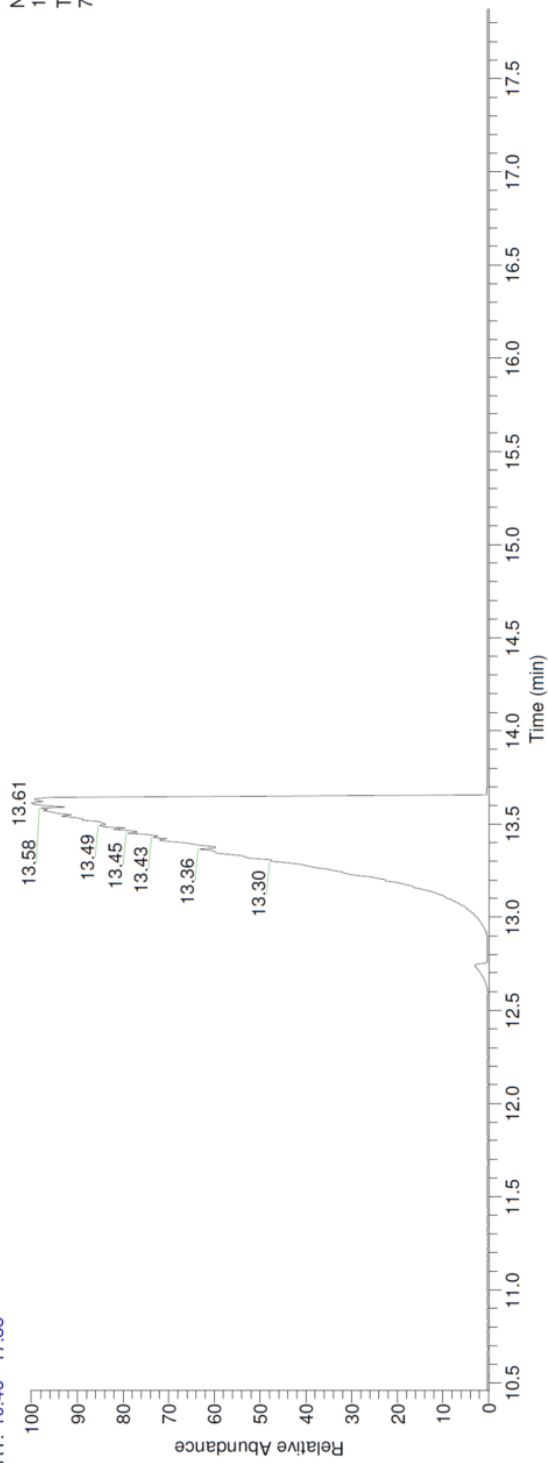
73545
200grad/15bar/12h

05/27/14 07:37:48 PM

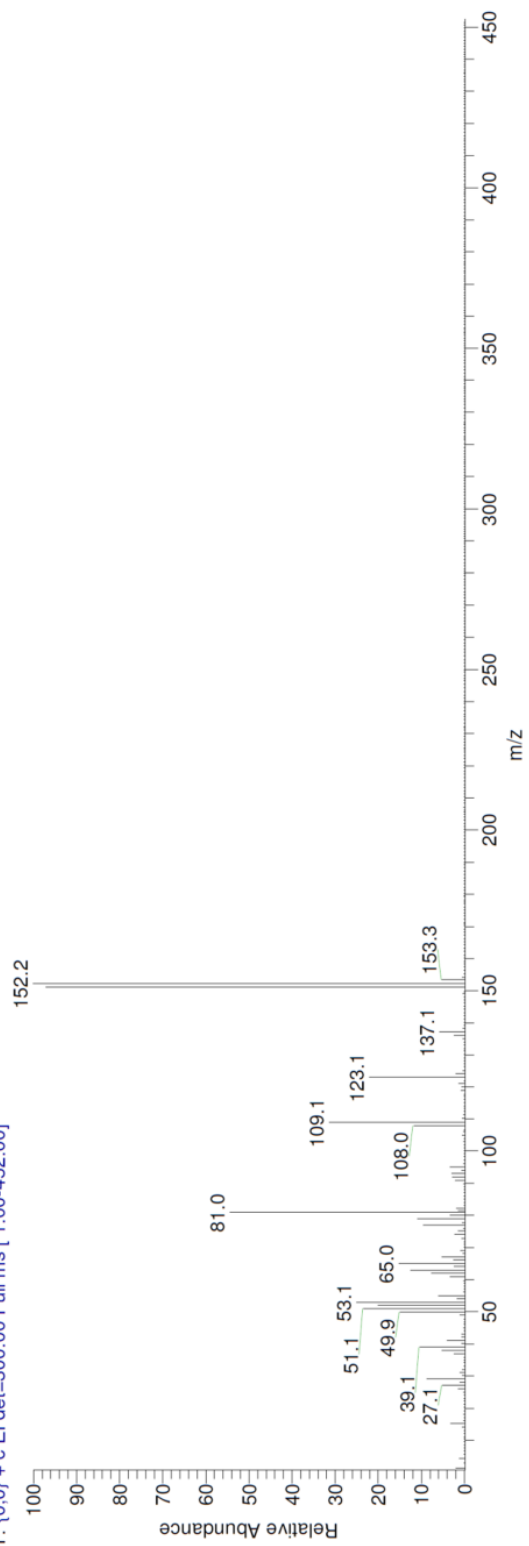
VAN_Phe_70_12

RT: 10.46 - 17.88

NL:
1.50E7
TIC MS
73545



73545 #1816-1904 RT: 13.02-13.65 AV: 89 NL: 1.35E6
T: {0.0} + c EI det=300.00 Full ms [1.00-452.00]



11.3. HPLC-Kalibrierung zur Untersuchung der Flüssigphase der HTC von Lignin

Die einzelnen Signale wurden durch den Vergleich mit den Retentionszeiten der Einzelsubstanzen identifiziert. Diese sind in Tabelle 6.2 gezeigt. Um eine Kalibrierung durchzuführen wurden Verdünnungsreihen der jeweiligen Substanzen in den relevanten Bereichen hergestellt und mittels HPLC untersucht. Daraus ergeben sich die in Tabelle 11.2 angeführten Kalibriergeraden.

Tabelle 11.2.: Komponenten in der Flüssigphase der HTC von Lignin und dessen Kalibriergeraden mit $R^2=0,999$.

Substanz	Kalibriergeraden
Maleinsäure	$y = 6 \cdot 10^{-6}x - 0,0131$
Glyoxalsäure	$y = 7 \cdot 10^{-6}x - 0,0060$
Glycolsäure	$y = 7 \cdot 10^{-6}x - 0,0162$
Bernsteinsäure	$y = 8 \cdot 10^{-6}x - 0,0037$
Milchsäure	$y = 1 \cdot 10^{-5}x + 0,0121$
Ameisensäure	$y = 2 \cdot 10^{-5}x - 0,0068$
Essigsäure	$y = 1 \cdot 10^{-5}x - 0,0019$
Paraldehyd	$y = 1 \cdot 10^{-5}x + 0,0038$
Methanol	$y = 4 \cdot 10^{-5}x - 0,0074$
Propionsäure	$y = 7 \cdot 10^{-6}x - 0,0577$
Isopropanol	$y = 1 \cdot 10^{-5}x - 0,0025$
Aceton	$y = 1 \cdot 10^{-5}x + 0,0085$
Hydroxymethylfurfural	$y = 5 \cdot 10^{-6}x - 0,0020$
Furfural	$y = 5 \cdot 10^{-6}x + 0,0029$

11.4. Gemessene Brennwerte von Vanillinkohle und Ligninkohle

Tabelle 11. Zeigt die gemessenen Brennwerte von Vanillin- und Ligninkohle in Abhängigkeit der Zeit bei einer Temperatur von 200 °C.

Vanillinkohle		Ligninkohle	
Reaktionszeit / h	Brennwert / MJ kg ⁻¹	Reaktionszeit / h	Brennwert / MJ kg ⁻¹
0	24,12	0	24,81
18	24,93	2	27,7
24	25,2	24	28,46
40	25,54	48	28,51
43	25,78	78	28,1
72	26,16	112	28,37
88	26,01		
120	26,32		

Jan Henning Curtze

Liebfrauenstraße 79

64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den

(Jan Henning Curtze)



Jan Henning Curtze

Liebfrauenstraße 79

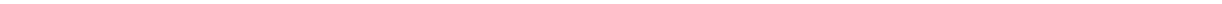
64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den

(Jan Henning Curtze)



Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Jan Henning Curtze
Anschrift: Liebfrauenstraßen 79, 64289 Darmstadt
Geboren 26.07.1983 in Hanau

Studium und schulische Ausbildung

Seit 01/2013 Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt
2004 – 2012 Chemie Studium an der Technischen Universität Darmstadt
Abschluss als Diplom Ingenieur
1995 – 2003 Hohe Landesschule Hanau
Abschluss: Abitur

Beruflicher Werdegang:

Seit 12/2016 Industrie und Handelskammer Darmstadt Rhein Main Neckar,
Clustermanager und Innovationsberater